

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica
e dos Materiais-PPGEM

PROCESSO DE METALIZAÇÃO DE TERMOPLÁSTICOS
UTILIZANDO UM POLÍMERO CONDUTOR ELETRÔNICO:
O POLIPIRROL

Márcia Elizabeth Ribeiro Schultz
Engenheira Química

Dissertação para obtenção do título de Mestre
em Engenharia

Porto Alegre
1996

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO E DO DESPORTO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica
e dos Materiais-PPGEM

Processo de Metalização de Termoplásticos utilizando um Polímero
condutor eletrônico: o Polipirrol.

Márcia Elizabeth Ribeiro Schultz
Engenheira Química

Dissertação apresentada ao programa de Pós-Graduação
em Engenharia de Minas, Metalúrgica e dos Materiais-PPGEM, como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia.
Área de concentração: CIÊNCIA DOS MATERIAIS.

Porto Alegre
1996

ESCOLA DE ENGENHARIA
BIBLIOTECA

Esta dissertação foi julgada adequada para a obtenção do
Título de Mestre em Engenharia e aprovada em sua forma final pelo
Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: _____
Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira
PPGEM - UFRGS

Banca Examinadora:

Dra Maria Madalena de Camargo Forte
OPP- Petroquímica

Dr. Ricardo Baumhardt Neto
Inst. Química - UFRGS

Dra. Jane Zoppas Ferreira
PPGEM - UFRGS

Dr. Telmo R. Strohaecker
Coordenador do PPGEM

À Nicole.

O homem nada pode aprender senão em virtude do que já se sabe.
Aristóteles

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Carlos Arthur Ferreira cuja orientação, incentivo, e amizade estiveram presentes durante a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Adão Mautone pelo apoio e estímulo sem os quais não seria possível a realização deste trabalho.

À Dra. Madalena de Camargo Forte pelas amostras de PP e também por aceitar participar na análise deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ricardo Baumhardt por concordar em fazer parte da banca examinadora.

À Prof. Dra. Jane pela amizade e estímulo permanente, pelo pronto atendimento nas dúvidas a respeito de eletrodeposição e por concordar participar desta banca.

Ao José André, companheiro de longa jornada, pelo apoio técnico, emocional e compreensão nos momentos difíceis.

Aos meus familiares pela compreensão, apoio e incentivo, em especial à minha mãe, pela sua “força”.

À Angélica, Laura e Geanine pela colaboração na montagem da tese.

Aos queridos colegas Susana Domenech, Enrique Garrido, Carmen Serrano, pela amizade e incentivo demonstrados em especial à Denise Lenz.

À Deyse Cabistani pela amizade demonstrada durante este período de convivência.

Aos estagiários Felipe Duarte e Cristiane Wink pela colaboração na execução deste trabalho.

Aos funcionários do LACOR, em especial à Ivone Dadalt, Elis Regina Beltrame e Virgínia Diehl, bem como a todos aqueles que, de alguma forma colaboraram na realização deste trabalho.

À química Joyce, do Instituto de Química da UFRGS, pela realização dos espectros de Infra-Vermelho.

Ao Mestre Arley, do Instituto de Física da UFRGS, pelo tempo dispensado nas medidas de resistividade.

À POLISUL, nas pessoas de Eduardo Tergolina e Marisa Robainã pelas amostras de PEAD.

À Capes pelo auxílio financeiro.

ÍNDICE

	pág.
ÍNDICE DE FIGURAS	X
ÍNDICE DE FOTOGRAFIAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XIV
SIMBOLOGIA	XVI
RESUMO	XVII
ABSTRACT	XVIII
1. OBJETIVO DO TRABALHO	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	2
2.1 Introdução	2
2.2 Polímeros Condutores Eletrônicos	6
2.2.1 Definição	6
2.2.2 Métodos de Síntese	7
2.2.2.1 Síntese por via eletroquímica	7
2.2.2.2.1 Mecanismo de polimerização	8
2.2.2.2. Síntese por via química	9
2.2.2.2.1 Agentes oxidantes e solventes	10
2.2.2.2.2 Mecanismo de Polimerização	11
2.2.3 Modelo de Condução	12
2.2.4 Fatores Determinantes da Condutividade	16
2.2.4.1 Efeito da Temperatura e do Potencial de Oxidação	17
2.2.4.2 Efeito da Concentração de Reagentes e Solventes utilizados	21
2.2.4.3 Efeito da adição de um agente dopante	23
2.3 Caracterização do Polímero	25
2.3.1 Espectroscopia de Infra-Vermelho	25
2.3.2 Propriedades Eletroquímicas	26

2.3.3 Morfologia do polipirrol	33
2.4 Compósito Polipirrol/ Polímero Convencional.....	34
2.4.1 Síntese dos Compósitos	35
2.4.1.1 Síntese dos Compósitos em duas etapas	35
2.4.1.2 Síntese dos Compósitos em uma única etapa	37
2.5 Metalização de Plásticos.....	38
2.5.1 Metalização de Polímeros pelo Método Químico Convencional	39
2.5.2 Metalização de Plásticos pelo uso de Polímeros Condutores.....	42
2.5.2.1. Deposição Eletroquímica do Cobre sobre o compósito Ppy/PC.....	43
 3. MÉTODO EXPERIMENTAL	 45
3.1 Reagentes e polímeros convencionais	45
3.2 Preparação da superfície do polímero convencional	46
3.3 Síntese do Polipirrol/Formação do compósito	47
3.4 Metalização do Compósito	48
3.5 Caracterização da reação de polimerização.....	49
3.6 Caracterização do compósito nas diferentes etapas do processo	
3.6.1 Determinação da Espessura do filme de Ppy.....	49
3.6.2 Condutividade Elétrica	49
3.6.3 Voltametria Cíclica.....	51
3.6.4 Espectroscopia Infra-Vermelho	52
3.6.5 Morfologia	52
3.6.6 Ensaios de Aderência.....	52
 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO	 55
4.1 Polimerização do pirrol.....	55
4.1.1 Perfil do Potencial de Circuito Aberto.....	55
4.1.2 Rendimento Aparente da Reação de Polimerização.....	56
4.1.2.1 Tempo de polimerização.....	57
4.1.2.1.1 Influência do tempo reacional na formação do compósito.....	60
4.1.2.2 Concentração do Agente Oxidante	61

4.1.2.3 Adição de um agente dopante adicional	63
4.1.2.4 Influência de outros parâmetros operatórios.....	63
4.2 Caracterização do polipirrol.....	65
4.2.1 Condutividade Elétrica do Ppy na forma de pó	65
4.2.2 Condutividade Elétrica dos compósitos PC-PCE	69
4.2.3 Ensaios Eletroquímicos.....	71
4.2.4 Análises por Espectroscopia Infra-Vermelho	73
4.2.5 Morfologia do Compósito Ppy/PC	79
4.3 Metalização do compósito Ppy/PC	83
5. CONCLUSÃO	89
6. SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	91
Referências Bibliográficas.....	92

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
CAPÍTULO 2	
Figura 2.1 - Mecanismo de formação do polímero Ppy.....	9
Figura 2.2 - Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores.	13
Figura 2.3- Representação esquemática dos defeitos ao longo da cadeia polimérica nos isômeros <i>cis</i> (a) e <i>trans</i> (b) do Poliacetileno.....	14
Figura 2.4 - Formação de polarons e bipolarons no gap de banda do politiofeno: (a) estado não dopado, (b) 0,1% de dopagem com estados polarônicos no gap, (c) nível de dopagem intermediário com o surgimento de estados bipolarônicos, (d) 30% de nível de dopagem (overlap de bipolarons) e (e) estado hipotético de 100% de dopagem,comportamento quase metálico	15
Figura 2.5 - Representação esquemática do polaron (a) e do bipolaron (b) na extensão de quatro unidades de pirrol.....	16
Figura 2.6- Condutividade elétrica de polipirrol sintetizado à várias temperaturas de polimerização com potencial de oxidação controlado a ≈ 500 mV.....	17
Figura 2.7 - Espectros I.R de Ppy sintetizados (A) à 45°C e (B) à 0 °C.	18
Figura 2.8- Logarítmo da condutividade elétrica do Ppy como função do potencial de oxidação da solução.	19
Figura 2.9-Relação entre o potencial de oxidação e os valores de absorção ótica de várias soluções contendo 1M de cloreto férrico.	20
Figura 2.10- Influência da concentração de $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre a condutividade de um filme de Ppy.	24

Figura 2.11 - Transporte de ânions durante a reação redox de um filme de Ppy.....	27
Figura 2.12-Voltametria cíclica do processo de dopagem - dedopagem (oxidação) de Ppy(ClO ₄) _y em uma solução de LiClO ₄ -PC a temperatura ambiente.	29
Figura 2.13 - Voltamograma típico de polipirrol obtido com um pellet de 4.2 mg em carbonato de polipropileno - LiClO ₄ (1M) e velocidade de varredura de 0.5 mV/s. Eletrodo de referência Ag/AgNO ₃ (1M).....	30
Figura 2.14 - Voltamograma cíclico do (a) Ppy e (b) composto Ppy/PTHF em uma solução eletrolítica de acetonitrila contendo 0.1M TBAPC a várias velocidades de varredura: (A) 100, (B)75, (C) 50 e (D) 25 mV/s.....	32
Figura 2.15 - Fotomicrografias MEV da superfície de Ppy polimerizado sobre (a) cloreto férrico-nitrometano (x1000), (b) PEO- FeCl ₃ (x500), (c) PPL-FeCl ₃ (x500) e (d) PDXO-FeCl ₃ (x1500).....	34

CAPÍTULO 3

Figura 3.1-Eschema representativo das 4 pontas do sistema de medição de condutividade.....	50
Figura 3.2 - Eschema representativo da grade de corte no ensaio de aderência.....	53

CAPÍTULO 4

Figura 4.1 - Potencial de circuito aberto da reação de polimerização do pirrol com FeCl ₃ . 6H ₂ O e Uréia. Relação molar [Fe]/[Py] = 2,33.	55
Figura 4.2 - Potencial de circuito aberto da reação de polimerização do pirrol com FeCl ₃ . 6H ₂ O e APTS. Relação molar [Fe]/[Py] = 2,33.	56
Figura 4.3 - Potencial de circuito aberto como função do tempo durante a polimerização química de ferro(III)/pirrol à várias relações molares de reagentes. Síntese em temperatura ambiente [113].	57
Figura 4.4- Espessura do filme de Ppy em função do tempo reacional. Condições de síntese: Temperatura de 0 -5°C, [Fe]/[Py] =2,33, sem dopante adicional, PP como substrato polimérico.....	60

Figura 4.5- Rendimento da reação de polimerização em função da relação molar agente oxidante/pirrol.....	62
Figura 4.6-Voltamograma do Ppy sintetizado com Cloreto Férrico, $T(^{\circ}\text{C})= 0 -5$, $t = 2$ horas em solução aquosa de LiClO_4 1M. Velocidade de varredura : 100mV/s.	71
Figura 4.7-Voltamograma da platina em solução aquosa de LiClO_4 1M . Velocidade de varredura : 100mV/s.....	72
Figura 4.8 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com cloreto férrico e sem dopante adicional.....	73
Figura 4.9 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com cloreto férrico e uréia.....	74
Figura 4.10 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com cloreto férrico e NDS como dopante adicional.....	74
Figura 4.11 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com cloreto férrico e APTS como dopante adicional.	75
Figura 4.12- Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com cloreto férrico e uréia.....	76
Figura 4.13 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com sulfato férrico amoniacal.	77
Figura 4.14 -Espectro I.V. do Ppy neutro sintetizado quimicamente em H_2O com Cloreto férrico e tratado com uma solução de hidróxido de sódio.....	78

ÍNDICES DE FOTOGRAFIAS

	pág.
CAPÍTULO 3	
Fotografia 3.1 - Montagem da célula eletrolítica - Metalização do compósito	48
Fotografia 3.2 - Etapas do Processo de metalização de PC utilizando Ppy	54
CAPÍTULO 4	
Fotografia 4.1 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito Ppy/PP (aumento 2000 vezes)	80
Fotografia 4.2 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito Ppy/PP (aumento 2000 vezes)	81
Fotografia 4.3 - Micrografia eletrônica de varredura do PP (aumento 2000 vezes).	81
Fotografia 4.4 - Micrografia eletrônica de varredura da interface compósito Ppy/PP (parte inferior) e PP puro (parte superior)	82
Fotografia 4.5 - Interface Ppy(esquerda)-Cobre (direita) observada através do microscópio óptico.	82
Fotografia 4.6. - Micrografia eletrônica de varredura do cobre depositado sobre o compósito Ppy/PP (aumento de 2000vezes)	87

ÍNDICE DE TABELAS

pág.

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1- Comparação da condutividade elétrica de metais, semicondutores, isolantes e polímeros orgânicos.....	3
Tabela 2.2 - Produtos baseados em polímeros condutores comercialmente disponíveis.	5

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1 - Soluções pré-condicionadoras do polímero convencional.....	46
Tabela 3.2 - Condições experimentais para condicionamento do polímero convencional.	46

CAPÍTULO 4

Tabela 4.1-Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: Sem adição de agente dopante adicional. $[Fe]/[Py] = 2,33$	58
Tabela 4.2 - Rendimento da Polimerização em função do tempo, Condições experimentais: $[Fe]/[Py] = 2,33$; $[Uréia/Py] = 1,33$ com ureia 0,19 M.....	58
Tabela 4.3 Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: $[APTS/Py] = 0,2$	59
Tabela 4.4 Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: Com adição de NDS como agente dopante adicional na relação molar $[NDS/Py] = 0,2$	59
Tabela 4.5- Rendimento aparente em função da relação molar ferro/pirrol.....	61
Tabela 4.6- Condutividade do pó de Ppy sintetizado com $FeCl_3$ em função do tempo de polimerização e em função da adição de um agente dopante opcional. Condições experimentais: temperatura 0 -5°C , concentração de uréia = 3g/l, $[APTS/Py] = 0,2$ e $[NDS/Py] = 0,2$. Pastilha.....	65

Tabela 4.8- Condutividades do pó de Ppy sintetizado com APTS ou NDS como agentes dopantes opcionais na relação molar dopante/pirrol de 0,2.	67
Tabela 4.9- Condutividade do filme de Ppy sobre diferentes polímeros convencionais (PP, PEAD, PS, ABS e PVC) com a utilização ou não de um dopante adicional. $[Fe]/[Py] = 2,3$ $T = 0 - 5^{\circ}C$	69
Tabela 4.10- Testes do depósito metálico sobre o composto Ppy/PC em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t) com verificação da aderência segundo a norma ABNT P-MB-985 (Gr).	85

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURA

ABS - termopolímero acrilonitrila-butadieno-estireno

APTS - ácido p- tolueno sulfônico

E - potencial elétrico (V)

Gr - Código de Grade (teste de aderência Norma ABNT-P-MB 985)

I.V - Infra-Vermelho

j - densidade de corrente (mA/cm^2)

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

NDS - ácido 2,6 naftaleno dissulfônico

PCE - Polímero Condutor Eletrônico

PC - Polímeros Convencionais

PP - polipropileno

PEAD - polietileno de alta densidade

Ppy - polipirrol

PS - poliestireno

PVC - policloreto de vinila

PTHF - poli (tetrahidrofurano)

SCE - Eletrodo de Calomelano Saturado

S - siemens

T - temperatura reacional

t - tempo

ρ - resistividade superficial

σ - condutividade superficial

\square - área da superfície

RESUMO

Este trabalho consistiu no estudo da síntese química do polipirrol (Ppy) pelo emprego de agentes oxidantes (FeCl_3) em meio aquoso. É apresentada a influência da adição de dopantes adicionais na condutividade do polímero é apresentada. O Ppy foi caracterizado por espectroscopia de infra-vermelho, voltametria cíclica, microscopia eletrônica de varredura e medidas de condutividade. Um novo processo de metalização de polímeros convencionais é proposto. Algumas vantagens deste processo alternativo são a eliminação do uso de metais preciosos caros e dos banhos tóxicos de cobre químico, ambos presentes no processo de metalização convencional.

ABSTRACT

This work describes a study of polypyrrol (Ppy) chemical synthesis by using oxidation agents (FeCl_3) in aqueous medium. The influence of the additional dopant on the polymer conductivity was presented. Ppy was characterized by spectroscopic infra-red, cyclic voltammetry, scanning electron microscopy and conductivity measurements. A novel process of metallization of conventional polymers was suggested. Some advantages of this alternative method are the elimination of using expensive precious metal solutions and toxic electroless copper baths, both essential in the conventional metallization process.

Capítulo 1

Objetivo do trabalho

Há no mercado uma grande diversidade de produtos utilizando materiais plásticos metalizados. A metalização de filmes ou artigos poliméricos tem sido realizada através de técnicas de *sputtering vacuum*, eletrodeposição e deposição sem corrente elétrica. Metalizar uma superfície isolante envolve uma série de etapas de condicionamento do substrato seguida de uma deposição inicial sem corrente a qual fará a ancoragem para a eletrodeposição convencional de cobre. Nesta etapa o substrato revestido com o depósito de cobre comporta-se como um metal para fins de quaisquer outros revestimentos metálicos.

Neste trabalho relatamos o estudo de um sistema alternativo de metalização de plásticos através do uso de polímeros condutores. Os polímeros condutores de energia elétrica são compostos orgânicos que possuem propriedades especiais quando sintetizados a partir de um processo de oxidação química ou eletroquímica.

Um crescente interesse nesta área de pesquisa vem sendo verificado, uma vez que, os polímeros condutores por serem derivados de elementos abundantes na natureza, como carbono e hidrogênio, adquirem também importante valor econômico.

Em nosso caso utilizamos um polímero condutor eletrônico na formação de um compósito PC-PCE (polímero convencional - polímero condutor eletrônico), o qual fornece propriedades elétricas ao polímero convencional (plásticos). Uma vez revestido de uma camada de polímero condutor, o plástico pode ser facilmente metalizado pela técnica de eletrodeposição. Com isto introduziu-se uma nova linha de pesquisa no Laboratório de Materiais Poliméricos do PPGEMM/UFRGS.

Revisão Bibliográfica

2.1 Introdução

Após a II Guerra Mundial o polietileno, um plástico de alta resistência elétrica, foi implantado com sucesso como material isolante, acentuando a idéia de que os polímeros não poderiam conduzir a corrente elétrica. Somente em 1977 com a descoberta feita por SHIRAKAWA [1] mostrando que o poliacetileno podia ser quimicamente dopado provocando um grande aumento na sua condutividade, que se iniciou a pesquisa sobre os polímeros condutores.

A condutividade destes polímeros variam na faixa de 1 a 1000 S/cm. Poli p-fenileno dopado tem uma condutividade de 5×10^3 S/cm comparada à condutividade de 6×10^8 S/cm do metal cobre. Polisulfeto de fenileno, dopado com pentafluoreto de arsênio e dissolvido em trissulfeto de arsênio têm uma condutividade de 50 S/cm a qual é comparável ao germânio dopado[2].

As condutividades elétricas de metais, semicondutores, isolantes e de alguns polímeros condutores podem ser observadas comparativamente na Tabela 2.1 [2,3,4] com as condutividades de alguns polímeros convencionais.

polímeros.

metais

Os polímeros condutores possuem, basicamente, a estrutura de um hidrocarboneto com insaturações ao longo de toda a cadeia. Do ponto de vista físico-químico, o fenômeno de condutividade ocorre após um processo de dopagem. Polímeros como o politiofeno e o polipirrol, ao contrário do poliacetileno, são sintetizados diretamente na forma dopada [5]. A dopagem é um processo de oxidação ou redução, uma reação química onde o agente de dopagem entra com cerca de 30% da massa do polímero. Na literatura corrente é usual se fazer uma analogia com semi-condutores chamando-se o processo de oxidação de uma dopagem do tipo “p” e o processo de redução de uma dopagem do tipo “n”. O processo de dopagem que transforma poliacetileno em um ótimo condutor de eletricidade é uma dopagem oxidativa do tipo ‘p’. Uma dopagem redutora, chamada dopagem ‘n’, também é possível usando, por exemplo, um metal alcalino, mas isto não é muito explorado pois o polímero condutor resultante é mais sensível ao ar que o polímero na forma não dopada.[5]

Quando dopado o polímero passa ao estado condutor. Alguns destes polímeros possuem cores diferentes no estado dopado ou dedopado, como por exemplo, o polipirrol muda de um marrom escuro para um amarelo quase transparente.

Em consequência destas características de condutividade elétrica, os polímeros condutores eletrônicos (PCE) representam um campo de estudo de fundamental importância e de grande potencial para aplicações comerciais diversas. Uma série de polímeros condutores tem sido citados por sua estabilidade ao ar em suas formas isolante e dopada, tais como politiofenos e polianilina, com especial destaque ao polipirrol que atualmente vêm recebendo uma maior atenção nos trabalhos de pesquisa .

Do ponto de vista comercial o mercado potencial é para as baterias leves recarregáveis[6] que possuem a vantagem de terem uma densidade de carga maior que as baterias comuns, bem como peso reduzido. Como outras aplicações a serem citadas estão: usos em dispositivos eletrocrômicos [7]; blindagem contra radiação eletromagnética[8]; eletrocatalise[9]; revestimentos para proteção contra a corrosão [10], absorvedores de micro ondas para soldar materiais termoplásticos[11], materiais de embalagens antiestáticos[12] para dispositivos microeletrônicos os quais são sensíveis a descarga elétrica, etc.

Uma lista de produtos disponíveis para consumo e que empregam um polímero condutor é apresentada na Tabela 2.2 [8].

Tabela 2.2 - Produtos baseados em polímeros condutores comercialmente disponíveis.

Produto	Corporação	Polímero Condutor	Produto Registrado
Capacitor Eletrolítico	Matsushita Panasonic(Japão)	Polipirrol	SP Cap series
Disco magnético alta capacidade(4MB) para drives IBM&Toshiba	Hitachi-Maxell (Japão)	Polianilina	MF2-ED
Eletrodo de disco coberto com polímero condutor	Elchema (EUA)	Polipirrol ou Polianilina	E101 - 104
Tecidos revestidos de polímero condutor	Miliken & Co (EUA)	Polipirrol	Contex
Placas de circuito impresso (chapas para deposição de Cu)	Blasberg (Alemanha)	Polipirrol	DMS 2
	Atotech (Alemanha e EUA)	Polipirrol	Subtranganth compact CP
Filme condutor ajustável	Ciba- Geigy (Suíça)	Polipirrol	SEC Films
Revestimento para Camuflagem	Miliken & Co	Polipirrol	Contex
Filmes antiestáticos	Hoechst (Alemanha)	Politiofeno	Hostaphan RN 12

Contrariamente aos polímeros convencionais (PC) os filmes de PCE em geral apresentam limitações em suas propriedades mecânicas como fragilidade e baixa processabilidade. Para remediar este inconveniente uma das maneiras usadas consiste em incorporá-los a matrizes isolantes de PC como PVC através de eletropolimerização [13,14] ou polimerização oxidativa dos monômeros sorvidos [15].

Nos últimos anos, trabalhos sobre eletropolimerização do pirrol em espessas redes de polímero eletroinativo tais como PVC [13], álcool polivinílico[16] , Nafion [17], látex [18] e ainda a polimerização química de pirrol sobre poliéster [19] foram apresentados, na busca de um compósito com melhores propriedades mecânicas.

2.2. Polímeros Condutores Eletrônicos

2.2.1 Definição

Em nosso estudo é importante fazer a distinção entre polímeros extrinsecamente condutores e intrinsecamente condutores. Os primeiros são termoplásticos convencionais impregnados, através de uma mistura física com materiais condutores tais como negro de fumo ou partículas metálicas. Um polímero intrinsecamente condutor é um polímero orgânico com ligações duplas conjugadas que tem baixo potencial de ionização e alta eletroafinidade podendo ser prontamente oxidado ou reduzido em presença de agentes de transferência de carga. Essa classe de polímeros possui propriedades elétricas, eletrônicas, magnéticas e ópticas de um metal enquanto retém as propriedades mecânicas e de processabilidade comumente associadas aos polímeros convencionais [2,20].

Dentre os polímeros intrinsecamente condutores podemos destacar três principais classes: - poliacetileno e seus derivados(1); polifenilenos e seus derivados (2); e poliheterocíclicos e seus derivados (3).

Desde a descoberta inicial [1] do poliacetileno, o interesse, tanto teórico como experimental, gerou uma série de trabalhos e pesquisas sobre dopantes efetivos [2]. Ao constatar-se que poli-(p-fenileno) também poderia ser dopado obtendo-se alta condutividade [2], uma série de trabalhos foram dirigidos para novos sistemas condutores poliaromáticos, incluindo entre eles os poliheterocíclicos, tais como polipirrol, politiofeno, e polianilina

2.2.2 Métodos de Síntese

Os métodos de síntese destes polímeros podem ser classificados em dois grupos :

- * síntese por via eletroquímica

- * síntese por via química

2.2.2.1 Síntese por via eletroquímica

De uma maneira geral os polímeros condutores são preparados eletroquimicamente pela dissolução do monômero em um solvente apropriado e em presença de um eletrólito. A polimerização eletroquímica pode ocorrer tanto potenciostaticamente, como galvanostaticamente, com a incorporação do eletrólito como contra -íon e precipitação do polímero sobre a superfície do ânodo, geralmente um eletrodo metálico inerte. A formação do filme polimérico ocorre somente quando o monômero é oxidado acima do seu potencial de oxidação. No caso específico do polipirrol não há formação do filme polimérico entre -0,2V e cerca de 0,6V vs SCE.

Desde a primeira publicação dos estudos feitos por Diaz *et al.* com eletropolimerização anódica do pirrol sobre a platina em 1979 [21], polipirrol têm sido sintetizado por este método, uma vez que sob condições controladas obtêm-se um filme homogêneo, fortemente aderente e com boa condutividade. Este tipo de síntese permite a caracterização *in situ* pelo acoplamento de técnicas físicas espectroscópicas como Infra - Vermelho, XPS, Raman [22,23], e técnicas de Potencial Step no estudo da cinética de polimerização [24].

A eletrodeposição do pirrol tem sido feita quase exclusivamente sobre eletrodos inertes como platina , ouro ou grafite. Todavia o emprego de metais como ferro e alumínio é bastante utilizado sob o ponto de vista da proteção contra a corrosão [25,26]. Filmes de polipirrol também tem sido polimerizados sobre eletrodo de vidro coberto com uma fina camada de óxido de estanho dopado com Índio (ITO). [27].

A qualidade do polímero é grandemente influenciada por muitos fatores, como por exemplo, a escolha do suporte eletrolítico e o solvente utilizado na eletropolimerização. Especial atenção deve ser dada aos ânions do eletrólito, uma vez que são incorporados no polímero durante sua formação. Diaz sintetizou polipirrol (Ppy)

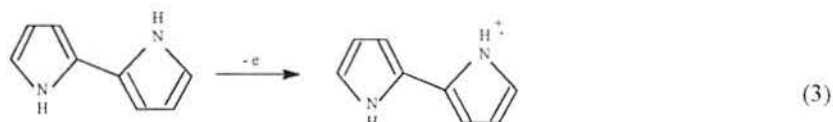
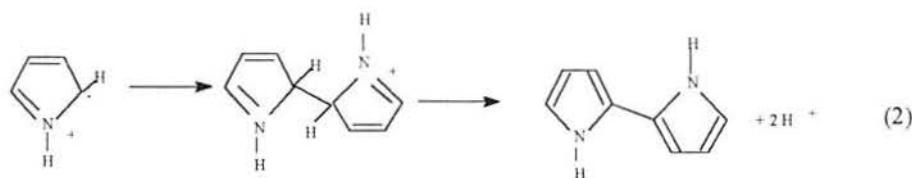
potenciostaticamente e estudou a influência do eletrólito sobre as propriedades do filme [28]. Ânions perclorato (ClO_4^-) produziram filmes com alta condutividade e baixa resistência mecânica, enquanto que filmes contendo ânions p-tolueno sulfonado apresentaram altas condutividade e resistência mecânica.[29].

O solvente deve ser eletroquimicamente inerte durante a oxidação do pirrol (0,8 - 1,0 V vs SCE). Muitos estudos envolvem o uso de solventes de baixo caráter nucleofílico, pois a reação procede via formação de intermediários do tipo radicais catiônico que são sensíveis a espécies nucleofílicas [20]. Contudo outros solventes podem ser usados se o caráter nucleofílico da solução for reduzido pela adição de ácidos próticos, como água e solventes orgânicos (acetonitrila, alcoois, tetrahidrofurano, etc.).

Walker *et al.* [30] mostraram que filmes eletroquímicos de polipirrol podiam ter sua estabilidade ambiental e condutividade melhoradas quando sintetizados em presença de ânions dopantes, tais como p-tolueno sulfonato ou dodecilbenzeno sulfonato.

2.2.2.1.1 Mecanismo de Polimerização

O mecanismo de formação do polipirrol é comumente encontrado na literatura [2,20,31] como apresentado na Figura 2.1.



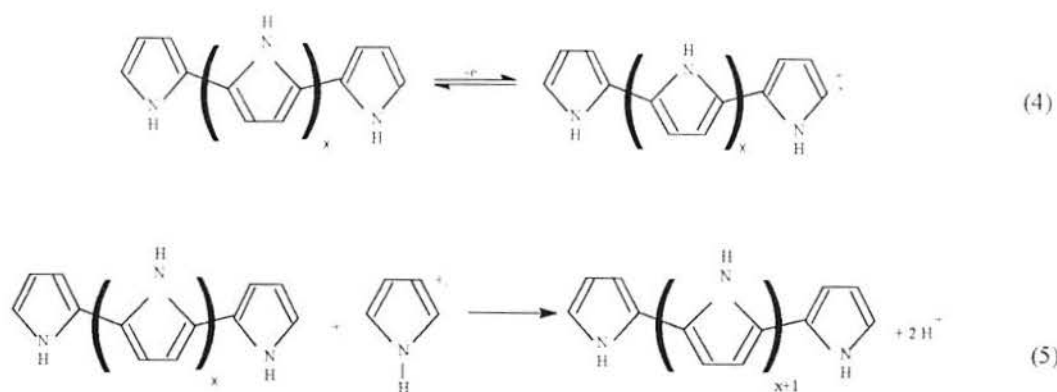


Figura 2.1 - Mecanismo de formação do polímero Ppy.

Observa-se que a polimerização eletroquímica do pirrol envolve a oxidação do monômero à radical cátion no ânodo. A propagação da cadeia é feita pelo acoplamento de dois radicais cátions e a eliminação de dois prótons para a produção de um dímero neutro. Como o potencial do dímero e dos oligômeros é menor que o do monômero, preferencialmente estas espécies irão se oxidar a radicais cátions e reagirão com outros radicais presentes, de forma a alongar a cadeia. Uma cadeia suficientemente longa torna-se insolúvel e precipita sobre o eletrodo [31].

2.2.2.2 Síntese por via química

Existem dois métodos geralmente usados para preparação do polipirrol via química: deposição de vapor [32] e polimerização química em solução.

Com a idéia inicial de que polipirrol obtido por polimerização química oxidativa era um material pouco condutor ou isolante [33], muitos trabalhos foram voltados para a síntese eletroquímica [21,28,30]. A síntese do polipirrol condutor por este método, demorou a ser investigada em detalhes. Entretanto a condutividade elétrica e as principais características físicas de ambos polímeros obtidos por síntese eletroquímica e oxidação química apresentam-se muito similares e usualmente assume-se que o mesmo mecanismo de polimerização é operante em ambas situações, isto é, através do acoplamento de radicais cátions pirrol [34]. Ao contrário do método eletroquímico, a polimerização química do pirrol presta-se para uma produção econômica em larga escala.

2.2.2.2.1 Agentes Oxidantes e Solventes

Admite-se que a seleção de solventes para polimerização historicamente foi feita ao acaso, e só recentemente alguns trabalhos têm relatado a produção de polipirrol condutor na forma de pó e ou compósitos por via química em solução, usando vários agentes oxidantes em meio aquoso e não-aquoso [35,36,37,38,39,40,41].

Polipirrol condutor tem sido sintetizado quimicamente em presença de vários oxidantes Fe(III), tais como $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$, $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, FeBr_3 [42,43,37] e ainda $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ [44], mas o sal mais comumente usado e que mostra a melhor performance é o cloreto férrico [35, 37,38,39, 45,46,47,48,49,50,51,52,53,54].

Neoh *et al.* estudaram a oxidação e polimerização do pirrol por I_2 e Br_2 em meio aquoso e em solventes orgânicos.[55,56]. Também há registros da utilização de CuCl_2 [45], AgNO_3 e $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ [57], de perclorato de cobre [38] e peroxidissulfato de sódio [58] como oxidantes no estudo da síntese de polipirrol. Algumas polimerizações interfaciais usando FeCl_3 , I_2 ou H_2O_2 como oxidante produziram filmes altamente condutores [59].

Para a obtenção de polímeros altamente condutores por polimerização química oxidativa, íons ferrico ou cúprico em meio ácido provaram ser as melhores espécies oxidantes. Rapi *et al.* observaram que, com sais férricos e em tempos menores de reação, obtém-se um produto com menor rendimento, mas com alta condutividade [37].

Em contraste com a razoável estabilidade exibida por filmes de polipirrol eletrodepositado observou-se um decréscimo nos níveis de condutividade do polímero sintetizado quimicamente com cloreto férrico, quando os mesmos são expostos à uma atmosfera de oxigênio [54].

Machida e Miyata investigaram sistematicamente a utilização de diversos solventes na polimerização química do pirrol em solução, com o potencial de oxidação controlado. Para uma polimerização com razão molar 2,33: 1 em relação ao pirrol, numa temperatura de 0° C com tempo reacional de 20 minutos, metanol mostrou-se o melhor solvente, obtendo-se um pó com condutividade 190 S/cm. O segundo melhor solvente para as mesmas condições foi a água com 110 S/cm [39]. Água parece ser o melhor solvente tanto no aspecto da condutividade quanto em vista de uma possível aplicação para síntese em larga escala. O custo, manuseio e características de segurança da água parecem mais atrativas que com qualquer outro solvente.

Altos rendimentos são obtidos quando a razão molar agente oxidante e monômero, e o tempo da reação são apropriadamente escolhidos. Síntese de polipirrol em água à 0°C a uma razão molar de 3:1 com respeito ao pirrol apresentaram um rendimento de 92%, enquanto que na razão de 1:1 há uma queda no rendimento para 43%, mas um ganho em termos de condutividade, considerando um tempo reacional de 3 horas para ambos os casos [37]. No presente estudo também foram observados rendimentos inferiores para relações abaixo da estequiometria (2,3), entretanto os valores de condutividade não apresentaram variações significativas.

A síntese química e as propriedades do polipirrol, obtido a partir de sais orgânicos de ferro(III) foram estudados por Walker *et al.* [41]. Efeitos positivos sobre a condutividade e estabilidade do polipirrol sintetizado por polimerização química oxidativa são relatados para adição de compostos orgânicos selecionados[37].

2.2.2.2.2 Mecanismo de Polimerização

Chao e March [57] sintetizaram polipirrol por via química, usando Ag(I) como agente oxidante. Uma vez que o potencial de redução padrão de Ag(I) para Ag, em solução aquosa, é 0,153 V vs ECS isto indica que reações de oxidação intermediárias podem ser realizadas com espécies que tenham potencial de redução tão baixo quanto este. Isto contrasta com o método eletroquímico onde o radical cátion acredita-se ter sido formado na etapa de iniciação da cadeia, e altas voltagens, tipicamente 0,6 - 0,8V vs ECS devem ser aplicadas para que ocorra a reação de polimerização [60].

Têm sido mostrado em vários trabalhos que, para uma síntese eletroquímica de polipirrol, 2,2 à 2,4 eletrons são transferidos por anel pirrol [35]. Uma reação geral para a polimerização oxidativa do pirrol com íons férrico, é dada pela equação (1):



onde:

A^{-} é o contraion férrico,

n equivale ao número de mols,

m equivale a fração de concentração do dopante, a qual é tipicamente cerca de 0,25 para polipirrois depositados eletroquimicamente [61]. Isto sugere que a razão molar ótima Fe(III)/pirrol para polimerização é de aproximadamente 2,25, e de fato testes posteriores mostraram que máximos rendimento e condutividade do polímero ocorreram com no mínimo uma concentração de 2 : 1 (Fe^{3+} : monômero) [41].

Como o potencial redox para polimerização do pirrol é maior que o potencial redox para dopagem de polipirrol neutro, o polipirrol é sempre obtido dopado, no estado condutor quando preparado através de uma polimerização oxidativa.

Planche *et al.* estudaram a cinética e o mecanismo de polimerização do pirrol com cloreto férrico em água, concluindo ser esta reação de primeira ordem em relação ao monômero e de segunda ordem com respeito ao cloreto férrico. A oxidação do pirrol foi identificada como a etapa determinante na velocidade da reação. Esta oxidação é comumente catalizada pela produção de um complexo ácido-base de Lewis entre o pirrol e o cloreto férrico [54].

Na polimerização eletroquímica ou química do pirrol, a ligação C-C é formada na posição alfa, e como consequência tem-se um polímero com ligações duplas conjugadas.

A síntese química permite a obtenção de um produto sob a forma de pó ou filme de maneira fácil e em grande quantidade.

2.2.3 Modelo de Condução Eletrônica

Diferentes materiais ao serem submetidos a um campo elétrico externo apresentam valores de condutividade díspares. Essa diversidade de comportamento é explicado de uma maneira simples e genérica com base na estrutura eletrônica dos átomos e moléculas constituintes dos materiais.

A teoria que mais razoavelmente explica a estrutura eletrônica dos materiais é a teoria das bandas. Os níveis de energia em uma molécula podem ser enumerados, tendo em vista que o número de átomos é pequeno. Por outro lado, num polímero ou num sólido os níveis de energia tornam-se indistinguíveis, aparecendo concentrados em certas regiões de energias permitidas. Estas regiões, denominadas de bandas, estão separadas entre si por outras cuja energia é inacessível aos elétrons; são as faixas proibidas ou *gap*. A estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores assim definida pela teoria de bandas é ilustrada na Figura 2.2 [5].

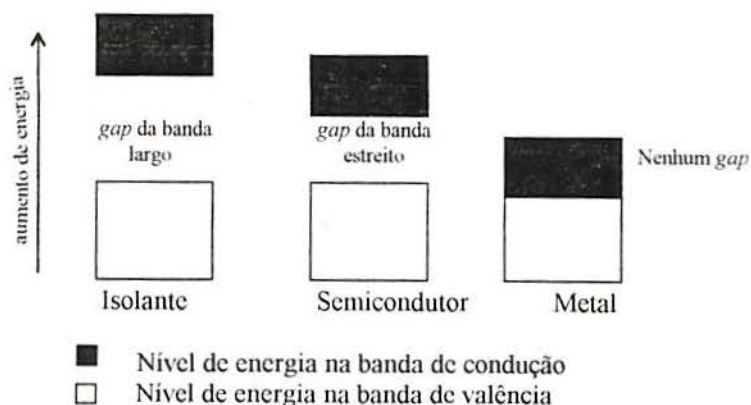


Figura 2.2 - Estrutura eletrônica dos metais, isolantes e semicondutores.

A classificação de materiais em condutores e isolantes está associada ao grau de condutividade destes; isto é, ao número de portadores de carga que estejam livres para deslocar-se. Nos metais, a alta condutividade deve-se às bandas parcialmente ocupadas. As diferenças entre os níveis de energia mais altos ocupados por elétrons (banda de condução parcialmente preenchida) e os mais próximos ainda vazios (banda de valência parcialmente vazia) são infinitesimais, ou seja, o *gap* é igual a zero [5]. Assim, a temperatura ambiente, os elétrons de maior energia se tornam suficientemente energéticos para ocupar níveis originalmente vagos e, desemparelhados, moverem-se livremente em resposta a um campo externo. Por outro lado, nos isolantes há uma sensível separação de energia entre o último nível ocupado por elétrons e o primeiro nível disponível para a condução. Este *gap* de banda é suficientemente largo para que, mesmo em temperaturas elevadas, estes elétrons permaneçam emparelhados. Já no caso dos semicondutores, onde o *gap* de banda é estreito, com o aumento da temperatura ocorre a excitação térmica dos elétrons da banda de valência para a banda de condução, e conseqüentemente ocorre um aumento da condutividade do material [5].

Apesar das pesquisas, muitas questões permanecem sobre o processo de condução dos elétrons nos polímeros condutores. Sabe-se que conduzem a corrente elétrica sem apresentarem bandas parcialmente ocupadas, logo a teoria de bandas não explica completamente a condução destes materiais.

Os valores de condutividade de um filme de *trans* poliacetileno (10^{-4} - 10^{-5} S/cm) [3] contrastam com o isômero *cis*, cuja condutividade apresenta-se entre 10^{-8} e 10^{-9} S/cm [3]. O modelo proposto para explicar o comportamento do poliacetileno quanto à condutividade, considera a existência de defeitos na polimerização. Como pode ser visto na Figura 2.3 (a) o defeito no isômero *cis* é localizado, pois separa duas cadeias de estrutura ligeiramente diferentes. No isômero *trans*, Figura 2.3 (b) o defeito é móvel ao longo da

cadeia e conhecido pelo nome de s3liton, justificando-se seu comportamento mais condutor em rela33o ao is3mero *cis*.

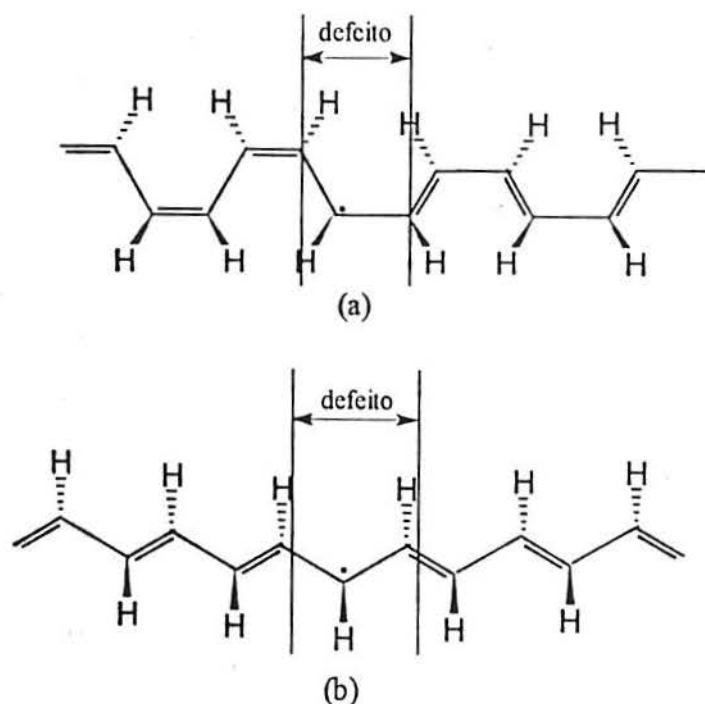


Figura 2.3- Representa33o esquemática dos defeitos ao longo da cadeia polimérica nos is3meros *cis* (a) e *trans* (b) do Poliacetileno.

Este modelo de s3litons n3o constitui uma explica33o 3nica e gen3rica para a condutividade em pol3meros org3nicos, uma vez que o poliparafenileno, o politiofeno e o polipirrol n3o apresentam s3litons livres e se comportam como o poliacetileno: semicondutores enquanto puros podendo ser dopados reversivelmente at3 atingirem condutividade em n3vel met3lico.

O processo de "dopagem" de um pol3mero ocorre quando, em um pol3mero conjugado como polipirrol, um el3tron 3 removido do n3vel mais alto da banda de val3ncia pelo agente dopante, que faz o papel de agente acceptor de el3trons criando-se uma vac3ncia, ou seja, um radical c3tion denominado *polaron* que produz modifica33es de curto alcance na distribui33o dos 3tomos de carbono [5,63]. O polaron estabiliza-se por si mesmo polarizando a cadeia localmente [62].

Quando outro el3tron 3 removido do pol3mero j3 oxidado contendo o polaron, duas coisas podem acontecer: o el3tron pode vir ou de um segmento polim3rico, criando um polaron independente, ou de um n3vel polar3nico, removendo o el3tron

desemparelhado e criando um dication conhecido como *bipolaron*. O bipolaron também produz deformações estruturais na cadeia [5]. De acordo com Chance *et al.* [62] a probabilidade de se produzir *bipolarons* é maior, uma vez que o polaron é mais facilmente ionizável que a cadeia polimérica. Baixos níveis de dopagem produzem polarons, enquanto altos níveis de dopagem produzem bipolarons [5]. Um esquema da teoria de condução para polímeros condutores pode ser observado na Figura 2.4 [62].

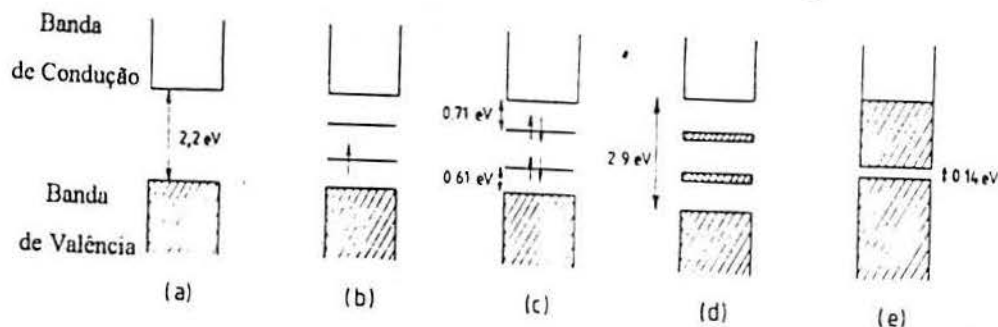
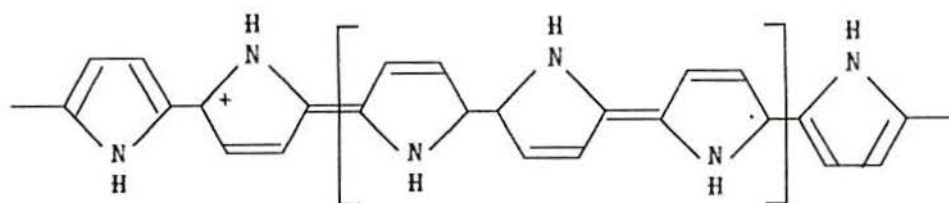
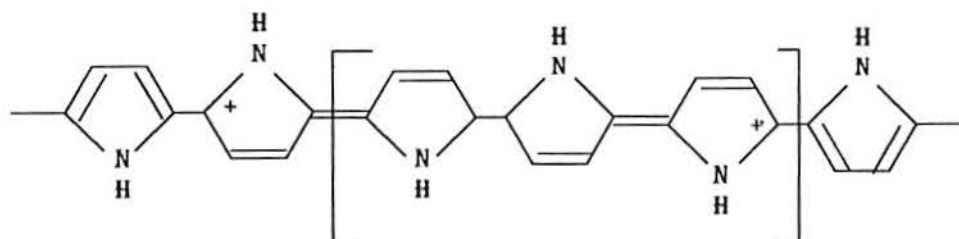


Figura 2.4 - Formação de polarons e bipolarons no gap de banda do politiofeno: (a) estado não dopado, (b) 0,1% de dopagem com estados polarônicos no gap, (c) nível de dopagem intermediário com o surgimento de estados bipolarônicos, (d) 30% de nível de dopagem (overlap de bipolarons) e (e) estado hipotético de 100% de dopagem, comportamento quase metálico

No polipirrol baixas concentrações de dopagem produzem polarons paramagnéticos, os quais, com o grau de dopagem aumentado transformam-se em bipolarons sem spin, que se estendem sobre quatro anéis de pirrol. Na Figura 2.5 têm-se a representação esquemática destas espécies. A carga dos quatro anéis de pirrol pode mover-se ao longo da cadeia polimérica pelo rearranjo das ligações simples e duplas [5]



Extensão do polaron sobre quatro unidades de pirrol



Extensão do bipolaron sobre quatro unidades de pirrol

Figura 2.5 - Representação esquemática do polaron (a) e do bipolaron (b) na extensão de quatro unidades de pirrol.

Estudos de espectroscopia de ressonância eletrônica paramagnética[64,65] evidenciam experimentalmente este modelo, pois permite a detecção do polaron através de seu spin $S = \pm 1/2$. O bipolaron não pode ser detectado pois possui seu spin igual a zero. Deste modo a detecção ou não de um sinal têm sido considerado como indicativo da existência de polarons ou bipolarons na cadeia polimérica.

2.2.4 Fatores Determinantes da Condutividade

Polímeros com propriedades químicas, óticas, e eletrônicas bem definidas são essenciais para a maioria das aplicações. Estas propriedades dos polímeros, por sua vez, dependem das condições de síntese empregadas, tais como concentração de reagentes, temperatura de reação, solvente empregado, tempo de reação, pH do sistema e natureza dos contraíons incorporados. Entretanto, são poucas [39,66,67,73,74] as investigações dos efeitos destes vários parâmetros sobre as propriedades químicas e eletrônicas do polímero resultante.

2.2.4.1 Efeito da Temperatura e do Potencial de Oxidação

A maioria dos trabalhos de síntese química de Ppy utiliza temperaturas reacionais baixas, entre 0 e 5°C [35,36,39,40,69] em um tempo médio de reação de 2 horas; entretanto alguns autores relatam a síntese a temperaturas ambiente [35,39,40,69] e acima desta [39]. A influência da temperatura reacional nos valores de condutividade de polipirrol pó sintetizado quimicamente com uma solução de cloreto férrico em metanol pode ser observada na Figura 2.6 [39].

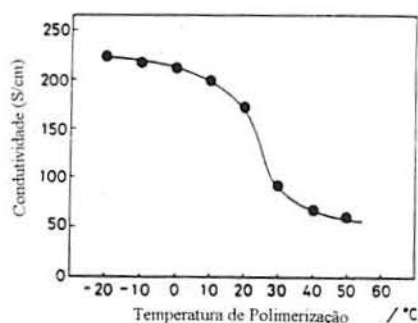


Figura 2.6- Condutividade elétrica de polipirrol sintetizado à várias temperaturas de polimerização com potencial de oxidação controlado a ≈ 500 mV.

A condutividade das amostras preparadas a partir de soluções 1.5M e 2.5M de FeCl_3 alcança um máximo à 0°C e decresce gradualmente a baixas temperaturas. A condutividade decresce acentuadamente entre 20°C e 50°C [39].

Uma razão da influência da temperatura de polimerização nos valores de condutividade foi observada utilizando ClO_4^- em água, por Liang *et al.* [68], através de uma correlação entre o nível de dopagem, defeitos estruturais e a temperatura de síntese. O nível de dopagem, expresso pelo conteúdo de perclorato nas amostras de Ppy, aumenta em torno de 50% para amostras sintetizadas a baixas temperaturas (0 °C) quando comparadas com as sintetizadas a altas temperaturas (45 °C), sugerindo que o nível de dopagem pode ser variado numa faixa moderada através da variação da temperatura [68]. Observa-se também que a percentagem de nitrogênio imina ($>\text{C} = \text{N} -$), atribuídos a uma desprotonação do nitrogênio, ao invés da estrutura reduzida amina ($\text{C} - \text{NH} -$) [70], aumenta com a temperatura reacional. A quantidade deste sítio imina defeituoso é muito pequena (3% do total de N) em materiais sintetizados a 0°C e sua concentração é importante pois estes

defeitos interrompem a conjugação [71]. Todos estes resultados sugerem que polímeros sintetizados em baixas temperaturas são mais condutores que materiais sintetizados a altas temperaturas [68].

Liang *et al.* [68] sugeriram também uma correlação entre a quantidade de carbonila incorporada no polímero com a temperatura de síntese. Observa-se no espectro de infra-vermelho de uma amostra de Ppy sintetizado a altas temperaturas (45°C) uma banda fraca em 1710 cm^{-1} (Fig 2.7(A)). Esta banda é ausente no espectro de um material sintetizado a 0°C (Fig 2.7(B))[68].

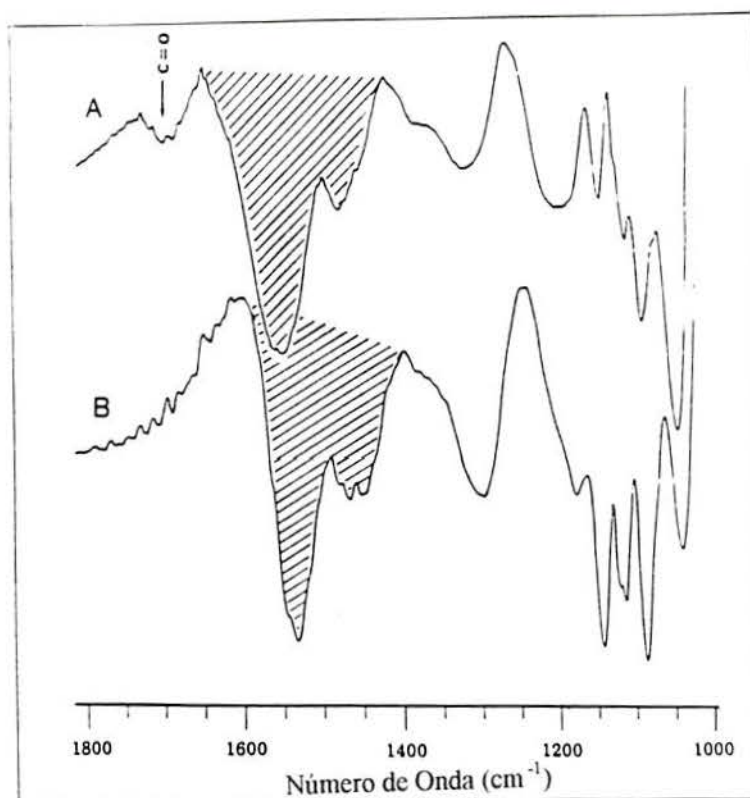


Figura 2.7 - Espectros I.R de Ppy sintetizados (A) à 45°C e (B) à 0 °C.

A incorporação da carbonila ($>\text{C}=\text{O}$) é um tipo de defeito estrutural no Ppy [20,29]. A carbonila pode ser formada por sobre-oxidação do polipirrol [29] ou como produto resultante de terminação de cadeia quando de um ataque nucleofílico pela água sobre o anel de pirrol [20]. Em ambos os casos a conjugação é rompida nos anéis pirrol, os quais contêm o defeito carbonila.

Em resumo, observou-se que Ppy sintetizado a baixas temperaturas possui alto nível de dopagem, poucos defeitos estruturais, altos comprimentos de cadeia do polímero, e significativamente valores mais altos de condutividade, enquanto que os sintetizados em temperaturas altas apresentaram altas concentrações de defeitos. Estes defeitos são introduzidos como resultado de reações laterais que ocorrem em competição com a desejada reação de oxidação das unidades do monômero para produzir uma cadeia polimérica livre de defeitos. Estima-se que a baixas temperaturas estas reações indesejadas tornam-se muito lentas em relação as reações desejadas [68].

De acordo com Whang *et al.* [67] a condutividade elétrica do polipirrol obtido depende fortemente do potencial inicial de oxidação da solução, conforme mostrado na Figura 2.8.

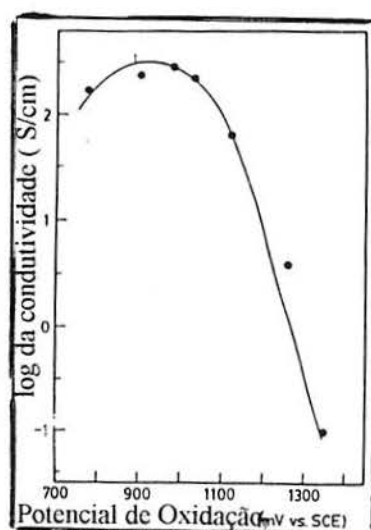


Figura 2.8- Logaritmo da condutividade elétrica do Ppy como função do potencial de oxidação da solução.

Adicionalmente, um controle no potencial de oxidação do meio reacional produz efeitos benéficos, uma vez que em condições ótimas obtém-se polímeros extremamente homogêneos e de estrutura ordenada [72]. O controle do potencial de oxidação da solução pode ser feito pela variação da proporção de FeCl_3 e FeCl_2 , de acordo com a equação de Nernst ou através do uso de solventes binários[67]. Segundo Whang *et al.*, este último parece ser mais efetivo.

Quando FeCl_3 é dissolvido, os íons Fe^{3+} são solvatados pelas moléculas do solvente. O potencial químico de um íon Fe^{3+} solvatado é diferente para cada solvente. Quando um íon Fe^{3+} interage fortemente com uma molécula de solvente, o potencial químico do íon solvatado é baixo, ao contrário, um potencial químico alto é resultante de uma fraca interação. Através da correlação entre as medidas de energia de absorção das soluções de FeCl_3 e seus potenciais de oxidação, apresentadas na Figura 2.9 mostrou-se que íons Fe^{3+} interagem fracamente com as moléculas de solvente em uma solução de alto potencial de oxidação.

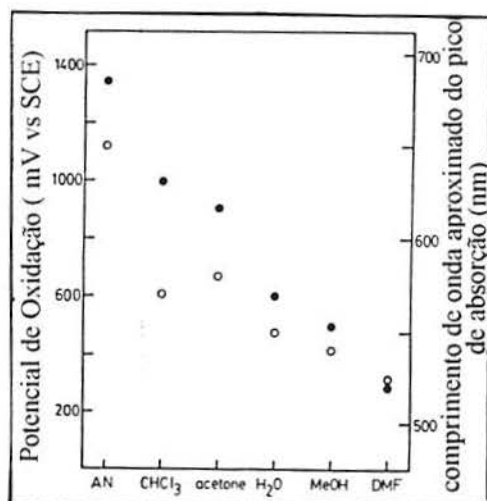


Figura 2.9-Relação entre o potencial de oxidação e os valores de absorção ótica de várias soluções contendo 1M de cloreto férrico [67].

Consequentemente o potencial químico de íons Fe^{3+} neste estado é alto e portanto a solução é mais reativa. Logo, o pirrol polimeriza rapidamente numa solução com alto potencial de oxidação[67].

Machida e Miyata [39] relataram o potencial de oxidação ótimo de 500mV (vs. SCE) para produção de um Ppy eletricamente condutor exibindo valores de condutividades de 210 S/cm. Finalmente, quando as soluções e condições apropriadas são usadas no processo de polimerização, os valores de condutividade podem ser melhorados com decréscimo da temperatura de polimerização [39].

2.2.4.2 Efeito da concentração de reagentes e dos diferentes solventes utilizados

No estudo realizado por Lei *et al.* [73] com as variações na concentração inicial de agente oxidante e monômero (mantida a relação $[\text{Fe}]/[\text{Pirrol}]$ constante) ficou demonstrado um efeito direto no rendimento aparente do polímero: este decresce com a concentração inicial de reagentes, devido a formação de oligômeros Ppy solúveis os quais não são coletados pela filtração. Adicionalmente o estudo relata que amostras sintetizadas com soluções contendo baixas concentrações de reagentes (cadeias poliméricas curtas), apresentaram alta concentração de defeitos carbonila e nitrogênio imina quando comparadas com aquelas sintetizadas com soluções concentradas (cadeias longas). Estes dados sugerem um decréscimo nos valores de condutividade do polímero com a redução na concentração dos reagentes [73], o que vem corroborar com o estudo feito por Kang *et al.* [70] através de espectroscopia XPS. Segundo os autores forma da linha do espectro mostrou-se quase independente das variações na relação inicial $\text{FeCl}_3/\text{monômero}$, exibindo variações não significantes nos valores de condutividade elétrica para estas.

Entretanto, em baixas relações de agente oxidante/monômero no meio reacional, os polímeros apresentam no espectro XPS, um pequeno pico de baixa energia de ligação localizado em torno de -2 eV do principal componente nitrogênio à 399,7 eV, o qual é atribuído a desprotonação do nitrogênio [70], aumentando a percentagem de nitrogênio imina na cadeia. Já Machida e Myata [39] consideram a concentração do agente oxidante como um dos fatores que afetam fortemente os valores de condutividade de polipirrol sintetizado quimicamente. Para um Ppy preparado a 0°C num tempo reacional de 20 minutos, a condutividade mostra um máximo valor a 2,5M de FeCl_3 numa solução de metano

De uma maneira indireta, ao contrário do que foi relatado por Armes [35] a concentração dos reagentes interfere nos valores de condutividade uma vez que introduz defeitos na cadeia polimérica. Uma relação molar ótima para polimerização de pirrol em solução aquosa de cloreto férrico a 19 °C é de $2,38 \pm 0,04$ [35,50]. Relações molares menores que esta (com base no monômero) têm o rendimento decrescido linearmente, enquanto valores maiores permitem a incorporação de ânions dopantes tais como FeCl_4^- [35].

Muitas controvérsias existem em relação ao uso do solvente e seu efeito nos valores de condutividade. Na polimerização química e oxidação do pirrol utilizando

como iniciador gás cloro, o qual foi borbulhado até a saturação no solvente, Neoh *et al.* [74] concluíram que dos solventes testados (CH_3OH , THF, CHCl_3 , CCl_4 , C_7H_8 , CH_3CN) a acetonitrila foi aquele que apresentou melhor performance em termos de valores de condutividade (na ordem de 1 S/cm), enquanto solventes próticos como metanol resultaram em produtos mais isolantes, o que sugere que a presença de solventes apróticos facilita a oxidação e polimerização do pirrol por halogênio [74]. Entretanto, Machida *et al.* [39] obtiveram um pó de polipirrol preparado por polimerização química em 2,5 M de FeCl_3 em metanol a 0°C cuja condutividade elétrica foi 190 S/cm, e o segundo melhor solvente citado pelos autores é a água. A condutividade do polipirrol apresenta valores altos quando a polimerização toma lugar em solventes que apresentam grupo OH, tais como água e álcool, os quais são solventes próticos [39]. Na realidade a influência do solvente no resultado da reação de eletro-oxidação deve-se ao caráter nucleofílico do mesmo. Filmes eletroquímicos de polipirrol não são produzidos em presença de solventes apróticos, a menos que estes tenham caráter nucleofílico fraco ou que o mesmo seja reduzido pela adição de ácidos próticos.

Mesmo quando considerados apenas aqueles solventes que permitem a formação de bons filmes, as propriedades elétrica e mecânica dos filmes resultantes podem ser variadas pela natureza do solvente. Lei *et al.* [73] sugeriram que a baixas velocidades de polimerização, isto é, a baixas concentrações de reagentes, são obtidos polímeros de cadeia curta, o que indica que a velocidade de propagação da cadeia inicial de Ppy torna-se lenta (em relação a velocidade de terminação).

Segundo Diaz e Bargon [20] os filmes eletroquimicamente produzidos em acetonitrila contendo 1% de água e uma solução aquosa 12.5% de etileno glicol tem a mesma composição elementar. A variação na condutividade dos filmes é resultante do comprimento da cadeia polimérica, uma vez que a propagação da cadeia de polipirrol termina via reação com água, através de um grupamento terminal carbonila. Entretanto, espectros infra-vermelho de filmes de Ppy, sintetizados eletroquimicamente em acetonitrila contendo 2% de água, sob a forma reduzida (não condutora) mostraram bandas proeminentes em 1119 cm^{-1} (estiramento C — O) e 3558 cm^{-1} (estiramento O — H) [73,75]. Tais bandas não foram observadas em polímeros sintetizados em acetonitrila rigorosamente seca, sugerindo que o excesso de oxigênio presente no Ppy sintetizado em água ou solventes contendo traços de água deve-se ao grupamento — OH.

Em materiais oxidados (condutores), estas bandas são completamente obscuras. Polímeros sintetizados quimicamente em água [73] apresentaram um excesso de

oxigênio a cada três anéis de pirrol. Estes defeitos contudo são acentuados com o decréscimo de reagentes na concentração dos reagentes, sugerindo que em altas concentrações obtêm-se polímeros mais condutores.

Por outro lado a síntese de Ppy através de uma polimerização interfacial, onde o agente oxidante (tetrafluorborato férrico) é dissolvido em água e o monômero em hexano, proposta por Dubitsky e Zhubanov [80] resultou em polímeros com 70-80% de rendimento e condutividade de 90 S/cm. O efeito da natureza do solvente e da concentração do oxidante e pirrol sobre a condutividade do compósito foi realizado por Ruckenstein e Park [51]. Eles também investigaram o efeito da ordem na incorporação do monômero (ou oxidante) ao PC, seguida da reação com o agente oxidante (ou monômero), no procedimento de síntese em duas etapas. Para compósitos preparados pela variação do solvente na solução de pirrol, o valor da condutividade não é afetado de maneira significativa e os resultados apontaram para uma condutividade na ordem de 10^{-1} S/cm. Entretanto, em relação ao solvente da solução oxidante, compósitos obtidos com cloreto férrico hexahidratado numa solução de acetona e cloreto férrico em acetonitrila apresentaram condutividades de $3,9 \times 10^{-3}$ e $2,7 \times 10^{-1}$ S/cm, respectivamente, indicando que a natureza do solvente empregado para o oxidante afeta a condutividade do compósito [51]. Machida *et al.* [39] também relataram que solventes tais como THF, acetona e acetonitrila reagem com FeCl_3 e portanto não podem ser usados como meio reacional.

2.2.4.3. Efeito da adição de um agente dopante

Gregory *et al.* [38] utilizaram agentes dopantes (ácido 2,6 naftaleno disulfônico e ácido toluenosulfônico) dissolvidos em água na concentração de 3g/l. Eles observaram um aumento na velocidade de reação com a maioria dos agentes dopantes tais como os ácidos aromáticos sulfônicos. A influência da concentração do APTS sobre os valores de condutividade de um filme de Ppy sintetizado eletroquimicamente pode ser observada na Figura 2.10 [75].

Alguns autores [37,38,40,69,75] sugeriram que tais dopantes tem o objetivo de melhorar a estabilidade do polímero exposto ao meio ambiente, bem como os valores de condutividade.

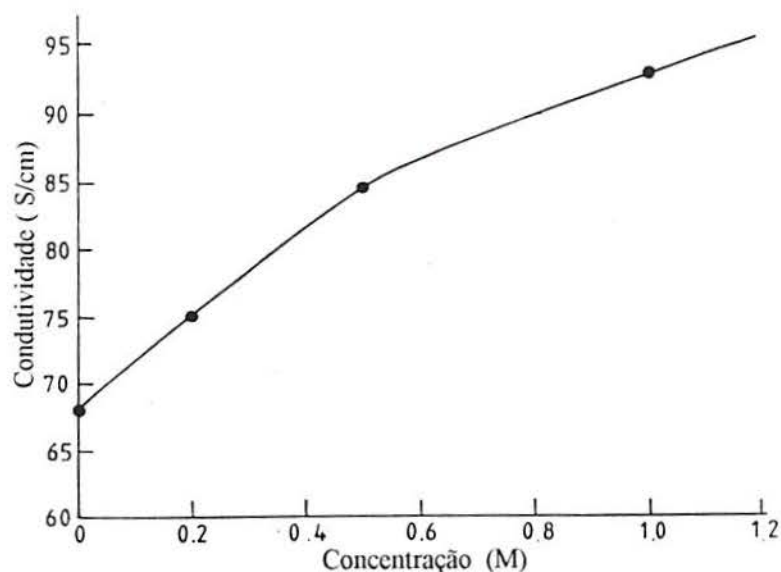


Figura 2.10- Influência da concentração de $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ sobre a condutividade de um filme de Ppy [75].

Rapi *et al.* [37] com a finalidade de aumentar o pH do meio, acrescentaram ureia como tampão no meio reacional, obtendo melhores valores de condutividade bem como relataram a adição de compostos orgânicos, tais como amina ou fenóis substituídos, na mistura reacional para melhorar a condutividade elétrica.

Polipirrol em pó e filmes de Ppy sobre tecidos foram sintetizados quimicamente com FeCl_3 em solução aquosa utilizando um dopante opcional sulfonado (*p*-toluenosulfonato, TS^- ou 2-naftalenosulfonato, NS^-) na razão molar dopante/ pirrol igual a 0,3 [53]. Os valores de condutividade dos pós de Ppy sintetizados em presença de um dopante extra mostraram-se 10 vezes maiores que aqueles sintetizados somente com FeCl_3 , além do que os polímeros sintetizados em presença do agente dopante sulfonado apresentaram 4 a 7% de enxofre na massa, sugerindo que este aumento na condutividade é resultante da incorporação de íons sulfonato como espécie dopante. A determinação da presença de dopante no polímero, por ativação neutrônica mostra uma relação molar de anion por anel pirrol como 0,27 NS^- , 0,01 FeCl_4^- , 0,04 Cl^- para 2-naftaleno sulfonado e 0,12 TS^- , 0,02 FeCl_4^- , 0,18 Cl^- , para *p*-tolueno sulfonato, podendo-se afirmar, que apesar da favorável relação molar Cl^-/NS^- igual a 20, NS^- apresenta-se como dopante efetivo, e FeCl_4^- e Cl^- ocorrem somente como espécies co-dopantes [53].

2.3 Caracterização do Polímero

A importância da caracterização de um material está em relacionar suas características finais (suas propriedades) ao método de síntese utilizado. Na área dos polímeros condutores, tendo em vista que estes polímeros são, em geral, insolúveis e de difícil tratamento, muitos dos métodos convencionais de análise de polímeros não podem ser aplicados a estes materiais. Isto é um problema uma vez que variações nas condições usadas para sintetizar tais polímeros, produzem variações significantes nas características químicas do polímero obtido. Entretanto, atualmente, uma série de investigações com objetivo de explorar sistematicamente estes efeitos têm sido objeto de pesquisa por vários autores [55,67,68,70].

É através da caracterização realizada por Nazzal *et al.* [31], utilizando técnicas de infra-vermelho e raio-X, de um polipirrol obtido por síntese química, que se corrobora a estrutura idealizada de um polímero linear de anéis de pirrol intactos com o nitrogênio ocupando posições alternadas. Trabalhos de outros autores reforçam a mesma idéia [70,77].

2.3.1 Espectroscopia Infra-Vermelho

O espectro de absorção de infra-vermelho do Ppy foi registrado por vários autores [38,60,67,68,70,78, 38,89], entretanto, é difícil obter espectros infra-vermelho de polímeros altamente condutores, pois são essencialmente opacos na região de $4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$ [38,77].

A região entre $1600\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ contém bandas consistentes com as vibrações do anel pirrol. Para observação das bandas do ânion é necessário que o mesmo absorva numa faixa abaixo de 800 cm^{-1} [20,60]. Myers [77] observou que o espectro de um polímero obtido a partir da oxidação do FeCl_3 e 3-metil-4-hexiloxifenil pirrol, exibiu uma banda de média intensidade em 375 cm^{-1} , a qual ele atribuiu ao estiramento Fe-Cl da espécie FeCl_4^- .

A banda de absorção que representa o estiramento N-H ($3100\text{-}3400\text{ cm}^{-1}$) e que é consistente com outras aminas secundárias, pode ser mascarada por uma longa cauda de absorção [13,20,60] ou sobreposta por uma banda em 3440 cm^{-1} se a amostra contém grupos COH/OH ou traços de H_2O [19,73], porém num filme neutro elas podem ser visualizadas [60]. Segundo Nazzal *et al.* [31] existe uma similaridade entre os espectros de um filme neutro e um filme oxidado.

Foi sugerido que no espectro de absorção do infra-vermelho as bandas em torno de 1540, 1480, 1300, 1180, 1040 e 920 cm^{-1} , são características do polipirrol uma vez que estão presentes em amostras do polímero no estado condutor ou neutro [13,70].

Bandas fortes em 900-910 cm^{-1} , fracas em 964-965 cm^{-1} e médias em 776-781 cm^{-1} são devido as vibrações da ligação C—H fora do plano.[60,79]. A presença de uma forte ligação C $_{\beta}$ —H no plano de vibração em torno de 1040 cm^{-1} sugere que a maioria dos carbonos β permanecem intactos durante o processo redox [70]. As bandas fortes em torno de 1540 são características do estiramento de C=C do anel pirrol [19,79].

Foi sugerido por diversos autores [60,68,78] que a banda de absorção entre 1700-1750 cm^{-1} indica a presença de pirrolidinona (C = O) no polímero. Esta banda tem sido característica em polipirrol oxidado por oxigênio e em polímeros eletroquimicamente superoxidados. Novák [78] analisou o espectro de um polipirrol sintetizado quimicamente e de uma amostra do mesmo aquecida a 100 °C em atmosfera de oxigênio por 6 horas e constatou que a absorção na faixa da carbonila é muito mais intensa para o polímero oxidado. Também um estudo realizado por Martin *et al.* [68] faz uma correlação entre a temperatura de síntese reacional do polímero e a presença do grupamento carbonila, verificando que a banda de absorção em 1710 cm^{-1} está presente em polipirrol obtido em altas temperaturas e ausente na reação à 0°C.

Têm-se também registros de espectros de infra-vermelho de compósitos de Ppy com PVC [13], Poliestireno e Poli(bisfenol A carbonato) [81], Nylon66 [46], Polietileno [49], Politetrafluoroeteno [82] e Polieter e poliester [19]. Estes apresentam, em sua maioria, uma longa cauda de absorção na região de 4000 a 1800 cm^{-1} , a qual é provavelmente originada da mesma forma que no polipirrol puro.

2.3.2 Propriedades Eletroquímicas

A caracterização de polímeros condutores através da técnica de voltametria cíclica é frequentemente utilizada uma vez que permite a compreensão das reações de redução /oxidação na busca de dados cinéticos, estudos mecanísticos, detecção e identificação de reações intermediárias dos sistemas estudados. A busca de um conhecimento sobre os mecanismos de transporte de carga iônica e eletrônica dos filmes de polipirrol têm sido de fundamental importância tendo em vista que o processo de transferência entre o estado condutor e o estado isolante, é na maioria das circunstâncias,

controlado por estes fatores. O estabelecimento do mecanismo de transporte de carga destes polímeros é um pré-requisito para o desenvolvimento de aplicações práticas adicionais.

A técnica de voltametria cíclica consiste num método simples e direto de medir o potencial quando as formas oxidadas e reduzidas são estáveis.

No caso do Ppy, seu comportamento redox durante o ciclo pode ser dividido em três estágios distintos, conforme esquema representativo apresentado na Figura 2.11 [83]. Durante a primeira metade do ciclo quando o potencial aplicado sobre o polímero é variado de $-0,5$ à $+0,5$ V, primeiramente o polímero é conduzido ao estado neutro, isto é, os ânions são prontamente expelidos. Num segundo estágio, quando se alcança o potencial correspondente ao de oxidação do polímero neutro, ele é oxidado e ânions difundem novamente para manter sua neutralidade da carga. Por último, no retorno da varredura, quando o ciclo alcança o correspondente potencial de redução do polímero, este é reduzido e ânions são expelidos novamente. Na realidade ocorre um processo de reintercalação de ânions no Ppy, isto é, o ânion Y^- presente na solução onde se realiza a voltametria cíclica, ocupará o lugar do contra-ânion X^- (do polímero $Ppy(X^-)$), resultando na forma $Ppy(Y^-)$ [84].

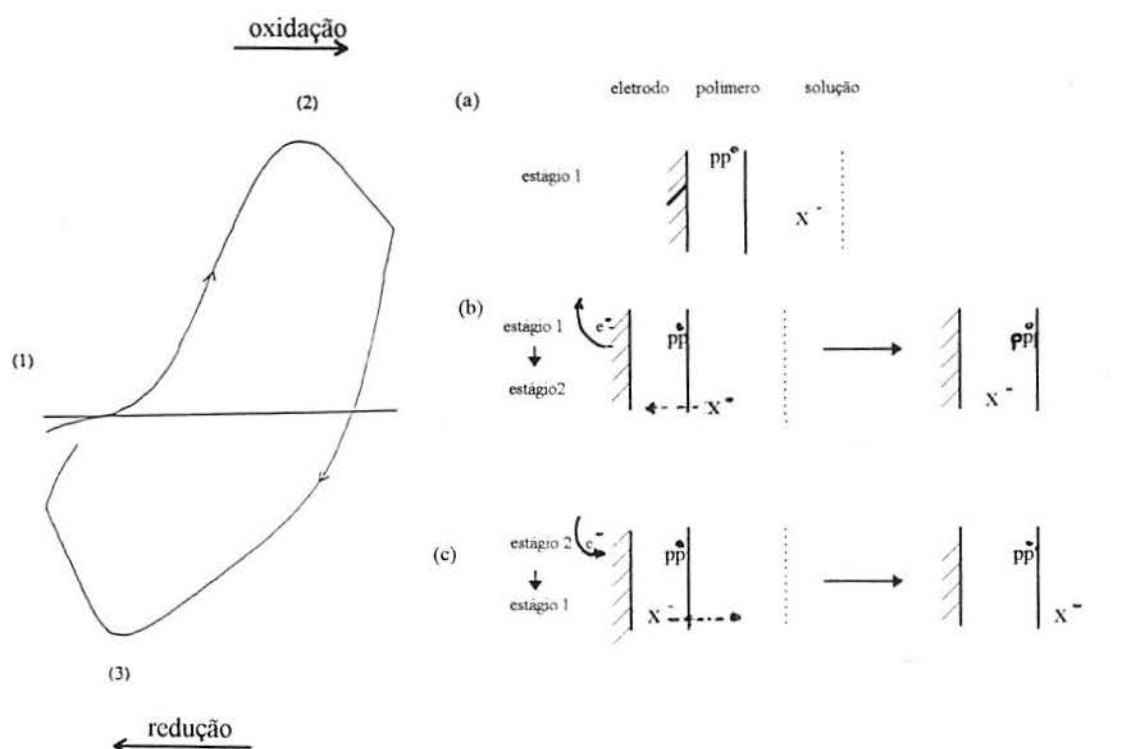


Figura 2.11 - Transporte de ânions durante a reação redox de um filme de Ppy [83].

Estas reações de troca envolvem a oxidação de uma estrutura orgânica para produzir uma espécie intermediária catiônica, portanto algumas limitações na escolha do solvente e do sal eletrolítico, devem ser levadas em consideração [20]. A maior ou menor facilidade desta reintercalação depende da natureza dos ânions [20,84] e foi postulado que o tamanho do ânion e sua habilidade para difundir para dentro e para fora do filme afeta a forma do voltamograma cíclico e portanto, a cinética de oxidação e redução do polipirrol [20,85], mas não influencia no potencial de transferência [20]. Entretanto Stevens *et al.* [83] constataram uma acentuada diferença no potencial redox do Ppy para um mesmo ânion (rígido e volumoso) em duas soluções eletroquímicas distintas.

Encontra-se na literatura uma série de trabalhos utilizando a técnica de voltametria cíclica *in situ* para estudo das reações redox em amostras de PCE durante a síntese eletroquímica [84,86,87]. Esta técnica pode ser utilizada para estudo do mecanismo de síntese do polímero [20] tanto sobre eletrodos de metais nobres [88] quanto metais oxidáveis [79].

Quanto a obtenção de um voltamograma deve-se observar que os mesmos são mais facilmente obtidos com filmes finos do polímero do que com pós. Entretanto, se o pó da amostra sintetizado quimicamente for convenientemente tratado, o voltamograma desta amostra será essencialmente idêntico ao da amostra sintetizada eletroquimicamente [89]. Santier e Genies [90] projetaram um célula eletroquímica para o estudos utilizando Ppy em pó como eletrodo.

A maioria dos estudos eletroquímicos têm sido apresentados em acetonitrila, entretanto solventes aquosos também podem ser usados [20]. Durante a varredura do potencial um filme de Ppy pode ser ciclado repetitivamente entre suas formas oxidada e reduzida na ausência de oxigênio, sem nenhuma evidência de decomposição do filme [91]. Na realidade o Ppy normalmente necessita de ativação para exibir sua eletroatividade, o que é conseguido através da realização de varreduras de potencial até que o voltamograma mostre-se estabilizado [19,26, 83].

Um voltamograma típico para um “eletrodo de polipirrol” numa solução de LiClO_4 em carbonato de propileno para uma velocidade de varredura de 50 mV/s é apresentado na Figura 2.12 [93].

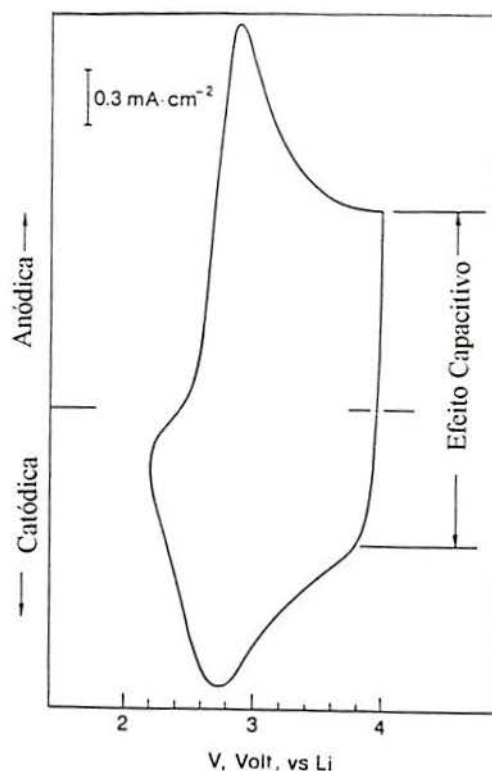


Figura 2.12 - Voltametria cíclica do processo de dopagem - dedopagem (oxidação) de $\text{Ppy}(\text{ClO}_4)_y$ em uma solução de $\text{LiClO}_4\text{-PC}$ a temperatura ambiente [93].

Duas considerações podem ser feitas pela análise da curva:

1. As ondas de oxidação e redução são bem definidas, com os valores dos picos de voltagem próximos, confirmando reversibilidade no processo de dopagem/dedopagem.
2. Um largo efeito capacitivo é claramente revelado no final da onda anódica. Este é um efeito estabelecido no processo de dopagem do Ppy e de polímeros heterocíclicos em geral.

O valor desta capacitância pode ser obtida através da expressão [93]:

$$C = i / v$$

onde:

v é a velocidade de varredura de potencial empregada

i é a corrente no patamar.

A origem desta capacitância em eletrodos poliméricos tem sido discutida por muitos pesquisadores. Alguns autores [30] têm tentado analisar o efeito da capacitância a fim de separar a corrente faradaica da corrente capacitiva, mas apesar disto o efeito

capacitivo não é ainda totalmente entendido. Mermilliod e Tanguy [94] questionam o fato da carga da capacitância dar origem a uma nova forma de dopagem no Ppy ou se os íons envolvidos na reação redox também contribuem para a capacitância, uma vez estabelecido que a natureza da capacitância é eletroquímica e está relacionada com a difusão de íons dentro do polímero. A resposta se constitui num importante passo para o entendimento do mecanismo de dopagem no PCE.

Na Figura 2.13 é apresentado um voltamograma típico de um Ppy sintetizado quimicamente em água [94]. Observa-se o baixo valor do potencial de redução ($E_0 = -725 \text{ mV vs Ag/Ag}^+$, ou -165 mV vs SCE) desse quando comparado com um Ppy sintetizado eletroquimicamente ($\sim -200 \text{ mV vs SCE}$, ou $-760 \text{ mV vs Ag/Ag}^+$) ou com um Ppy sintetizado quimicamente em acetonitrila ($\sim -400 \text{ mV vs Ag/Ag}^+$, ou -160 mV vs SCE), e também a polêmica presença da alta corrente capacitiva remanescente após a reação redox [94].

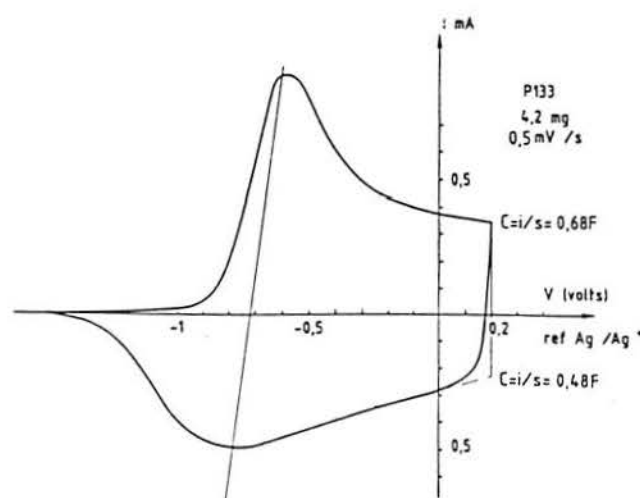
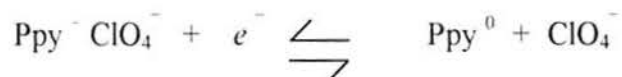


Figura 2.13 - Voltamograma típico de polipirrol obtido com um pellet de 4.2 mg em carbonato de polipropileno - LiClO_4 (1M) e velocidade de varredura de 0.5 mV/s. Eletrodo de referência Ag/AgNO_3 (1M).

Com objetivo de prever o comportamento eletroquímico do polipirrol Yeu *et al.* [95] propuseram um modelo matemático para simular um voltamograma cíclico para um filme de Ppy sobre um RDE (eletrodo de disco rotatório). No sistema experimental de verificação da simulação, o eletrólito consistiu de 0,1 M LiClO_4 em acetonitrila. Na solução, LiClO_4 dissocia-se em Li^+ e ClO_4^- . A reação ocorrida durante a varredura de potencial pode ser descrita como a que segue,



onde:

Ppy^0 é a forma reduzida do polipirrol

Ppy^+ é a forma oxidada do polipirrol

Aqui, o polímero perde (carrega-se) ou ganha (descarrega-se) elétrons na sua estrutura. Durante o processo de oxidação, o contraíon (ClO_4^-) é transportado do meio para a camada porosa do eletrodo onde difunde e migra para reagir na estrutura sólida do Ppy produzindo a neutralidade eletrostática. A espécie reagente (ClO_4^-) seguidamente é referida como um dopante.

Ko *et al.* [118] mostraram que $\Delta E_p \{ = E_{p,a} \text{ (potencial do pico anódico)} - E_{p,c} \text{ (potencial do pico catódico)} \}$ é maior para filmes de Ppy preparados em água do que em acetonitrila. Em contraposição Mermilliod e Tanguy [94] afirmaram que o potencial redox é mais baixo para filmes sintetizados em água do que em acetonitrila, mostrando que a presença de água parece facilitar a transferência de carga, portanto, tornando Ppy sintetizado quimicamente em água pela ação de agentes oxidantes fortes, um material interessante para aplicação em eletrodos de baterias.

No caso de materiais compósitos como Ppy/PTHF atividade eletroquímica foi estudada por Kang *et al.* [87] e o voltamograma obtido foi comparado com os de Ppy (Figura 2.14).

Da observação dos voltamogramas pode-se concluir que o compósito têm propriedades eletroquímicas próximas àquelas do filme de Ppy. O pico de separação do voltamograma do compósito é ligeiramente mais acentuado que o do filme puro, entretanto ele ainda permanece na faixa das reações eletroquímicas quase-reversíveis. Outros trabalhos [96], comparando os voltamogramas de um filme puro de Ppy e de compósitos de Ppy revelaram a mesma resposta eletroquímica numa solução específica.

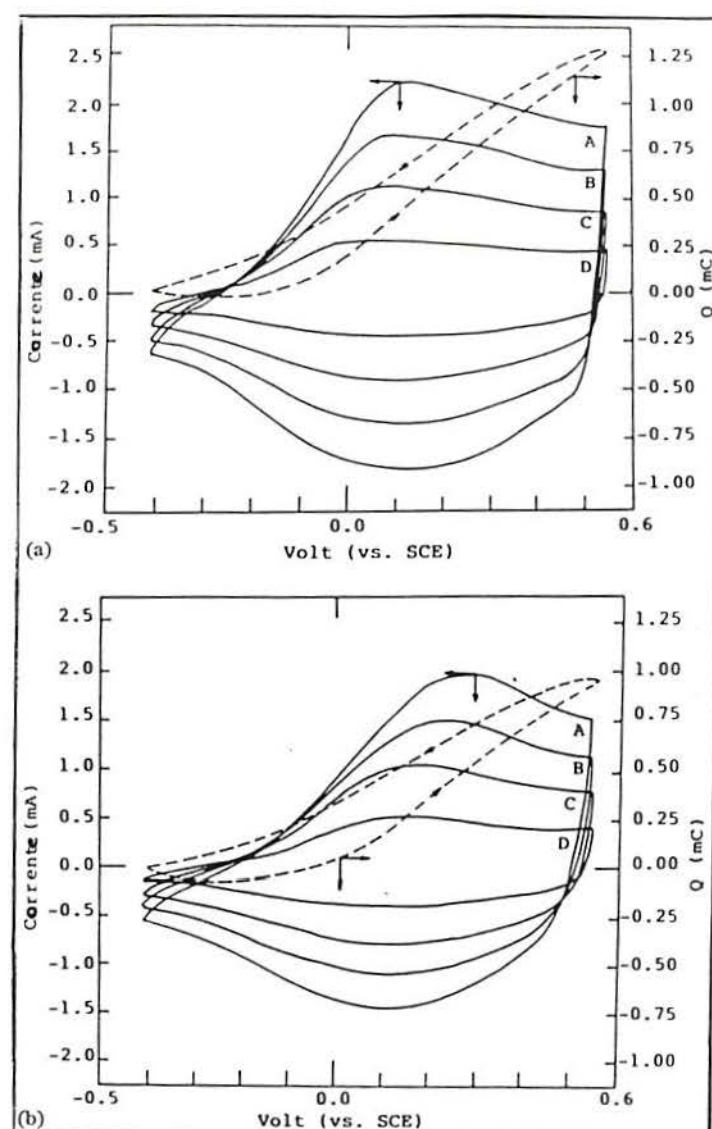


Figura 2.14 - Voltamograma cíclico do (a) Ppy e (b) composto Ppy/PTHF em uma solução eletrolítica de acetonitrila contendo 0.1M TBAPC a várias velocidades de varredura: (A) 100, (B) 75, (C) 50 e (D) 25 mV/s.

Entretanto, num estudo realizado por Rabek *et al.* [19], polimerizando pirrol sobre complexos coordenados de PC-FeCl₃ (poliéter, poliéster, poliestireno-cloreto férrico), a eletroatividade difere muito dependendo do complexo polimérico-cloreto férrico utilizado na polimerização. O polímero obtido sobre o complexo poliéter-cloreto férrico exibiu uma alta eletroatividade. Na realidade este composto apresentou melhor performance que um Ppy-ClO₄⁻ sintetizado eletroquimicamente, enquanto que o composto com poliéster exibiu mínima eletroatividade.

2.3.3 Morfologia do Ppy

A maioria dos autores [49,97] observaram uma estrutura granular tipo couve-flor para os filmes de Ppy. Entretanto Vork et Janssen [29] observaram numa escala macroscópica, para Ppy sintetizado eletroquimicamente em água e com p-tolueno sulfonado, “tubos alargados” formando-se perpendicularmente a superfície do filme. Supõe-se que esta morfologia seja causada pela micro-estrutura espiral da cadeia de polipirrol. Estes tubos não foram encontrados quando uma solução de acetonitrila foi utilizada para a síntese. Algumas evidências sugerem que a morfologia fibrilar com microporos é ótima para o transporte de íons nos polímeros condutores[98].

Na realidade, estudos MEV de Ppy mostraram que sua morfologia superficial depende muito do método e de condições de polimerização [19,98]. Whang *et al.* [72] investigaram a morfologia de Ppy sintetizados quimicamente. Os filmes obtidos sob regime de potencial controlado (potencial ótimo = 500 mV vs SCE) apresentaram superfície morfológica inteiramente plana, homogênea e estrutura fibrilar, enquanto que nos filmes obtidos por polimerização química convencional (potenciais de 600 e 1250 mV vs SCE) observou-se estrutura globular e não- uniforme.

Na Figura 2.15 [19] pode-se observar esta variação morfológica dos compósitos de Ppy. Ppy obtido sobre um complexo cloreto férrico-nitrometano mostrou uma estrutura densa tipo “couve-flor” (Figura 2.15(a)), enquanto Ppy polimerizado sobre o complexo cloreto férrico-óxido de polietileno (Figura 2.15 (b)) mostrou uma superfície regular na qual crescem colinas hemisféricas [19].

Compósitos de Ppy têm muitas características superficiais e estruturais diferentes dependendo do substrato. A superfície obtida para o compósito PPL(poliéster)-FeCl₃(Figura 2.15 (c)) e PDXO(poliéster-éster)-FeCl₃ (Figura 2.15(d)) têm estrutura completamente diferente da apresentada para o polipirrol polimerizado sobre o complexo PEO(polióxido de etileno)-FeCl₃ (Figura 2.15 (b)) [19].

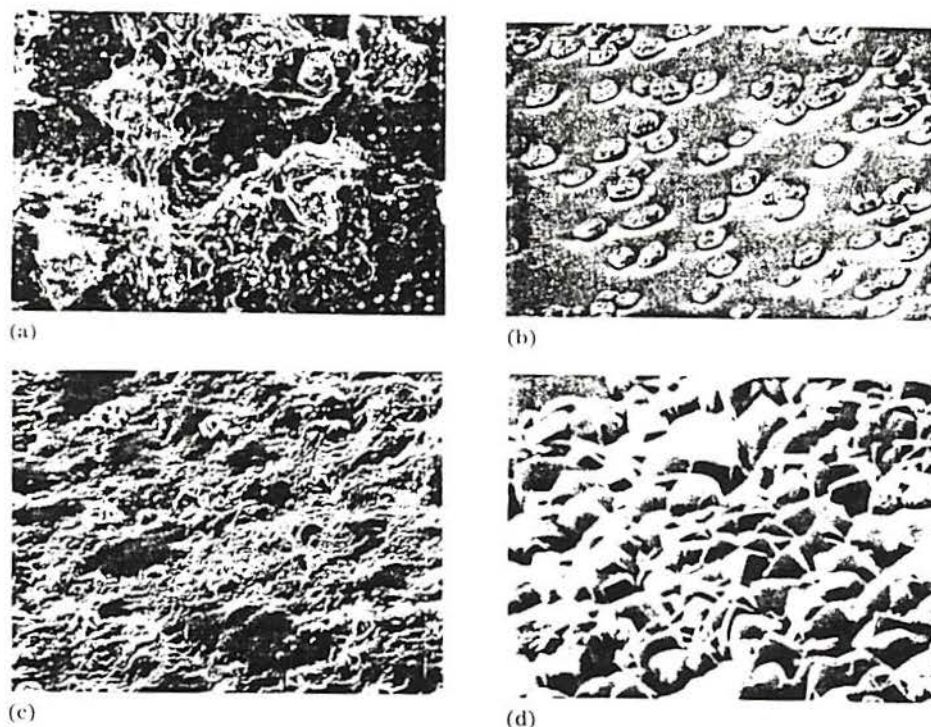


Figura 2.15 Fotomicrografias MEV da superfície de Ppy polimerizado sobre (a) cloreto férrico-nitrometano (x1000), (b) PEO- FeCl_3 (x500), (c) PPL- FeCl_3 (x500) e (d) PDXO- FeCl_3 (x1500).

2.4 Compósito Polipirrol/Polímero Convencional

As aplicações de polímeros condutores são limitadas pois em geral seus filmes são duros e quebradiços. A formação de um compósito têm como objetivo associar às propriedades de condutividade do polímero condutor eletrônico, com a processabilidade e as propriedades atraentes de um polímero convencional, através de eletropolimerização ou de polimerização química oxidativa [13,36].

Os primeiros exemplos de compósitos com polipirrol citam a utilização de poli(alcool vinílico) (PVA) [16] e poli(cloreto de vinila) (PVC) [99] como polímeros convencionais.

De Paoli *et al.* [13] prepararam compósitos de PVC e (Ppy) pela polimerização eletroquímica de pirrol sobre um eletrodo de trabalho recoberto com um filme

de PVC. Os compósitos obtidos apresentaram-se condutores em ambas as faces do filme e com propriedades mecânicas próximas à do PVC.

Rabek *et al.* [19] relataram a síntese química e o estudo eletroquímico de compósitos envolvendo polipirrol e polímeros isolantes como poli(óxido de etileno), poliéster e polieteréster. As blendas apresentaram boas propriedades eletroquímicas e características de alta reversibilidade e alta eletroatividade, sendo esta última dependente do componente isolante utilizado.

2.4.1 Síntese dos Compósitos

A síntese eletroquímica normalmente se efetua em duas etapas: primeiro o eletrodo é recoberto de um filme do polímero isolante e após este eletrodo é utilizado como ânodo em um solvente adequado para a eletropolimerização do monômero. Este método é utilizado com sucesso com polímeros isolantes como PVC [13,96,99], PVA [16], Politetrahydrofurano (PTHF) [100] ou elastômeros [36]. Mais, recentemente uma técnica de síntese em uma única etapa de filmes condutores em camadas delgadas PC-PCE foi proposta por Garnier e Roncali [101] e consiste da dissolução simultânea do eletrólito, do PC e do monômero no meio reacional, seguido de uma polarização eletroquímica ao potencial de oxidação do monômero. Os compósitos de polimetil tiofeno (PMT) e polimetilmetacrilato (PMMA), assim preparados, apresentaram grande condutividade eletrônica, boas propriedades mecânicas, boa estabilidade ao ar e excelentes propriedades ópticas. Mais recentemente ainda, Dufort *et al.* [18] relataram a síntese eletroquímica em única etapa de um compósito de polipirrol com um latex de elastômero carboxilado em meio aquoso sem adição de eletrólito. Os compósitos obtidos apresentaram composição uniforme, condutividade uniforme e na ordem de 10^{-1} a 10^{-3} (dependendo das condições de operação) e bom comportamento mecânico.

A síntese química de compósitos orgânicos condutores PCE/PC é descrita na literatura por procedimentos em duas etapas [13,19,46,58,69] e numa única etapa [52,101].

2.4.1.1. Síntese do compósito em duas etapas

O procedimento da síntese em duas etapas consiste: primeiro, na incorporação do monômero ao PC, seguida da reação com o agente oxidante numa segunda etapa, ou vice-versa.

Morita *et al.* [58] obtiveram compósitos finos de Ppy-PMMA pela difusão de uma solução contendo o PC e o monômero pirrol, cujo solvente era insolúvel em água, através de uma solução aquosa com agente oxidante ($K_2S_2O_8$). A polimerização do pirrol ocorreu na interface entre o pirrol-PMMA e a solução de agente oxidante, seguindo-se a etapa de evaporação do solvente. Após um dado tempo de reação o compósito é retirado do meio reacional e imerso em água pura para remover o excesso de agente oxidante. Os compósitos obtidos são pretos, semitransparentes e aparentemente uniformes, e foram chamados - liga polimérica (polymers -alloy).

Yosimiya *et al.* [102] prepararam os compósitos orgânicos condutores de PVA -Ppy, de PVC-Ppy, de PMMA-Ppy utilizando $CuCl_2$ ou $FeCl_3$ como catalisador. Na primeira etapa prepara-se um complexo do PC isolante e um catalizador em um solvente apropriado que será posteriormente evaporado. Numa segunda etapa faz-se reagir o pirrol em fase líquida ou gasosa com o objetivo de obter os compósitos desejados.

Deste mesmo modo Bocchi e Gardini [50] sintetizaram alguns compósitos orgânicos de polipirrol e de PC utilizando como agente oxidante $FeCl_3$. Os compósitos obtidos são camadas delgadas, transparentes, flexíveis e condutoras, sendo que uma grande condutividade eletrônica foi observada por eles nos filmes de polipirrol-polietileno.

Em continuidade a este trabalho Gardini *et al.* [103] testaram outros materiais como suporte para os filmes de polipirrol, entre eles papel, madeira, tecido, fibra de vidro, poliestireno e sílica gel granulada. Os compósitos obtidos tiveram condutividades na faixa de 4 à 10 S/cm.

Compósitos de Nylon66/Ppy na forma de filme foram preparados pela polimerização in situ de pirrol sobre um filme de Nylon 66, pela imersão do mesmo numa solução do monômero seguida da imersão em solução de cloreto férrico. O compósito tem a forma de um sanduíche, uma vez que a polimerização ocorre formando uma camada superficial de 5 μm de espessura. O compósito contém 7% de Ppy com contraânion Cl^- e o filme mostrou uma condutividade de $1,1 \times 10^{-6}$ S/cm [46].

Recentemente, um novo método de preparação de compósitos foi proposto por Ruckenstein e Park [51] e consiste na incorporação do PCE dentro dos poros de um PC hospedeiro, através de polimerização química oxidativa, sendo o polímero hospedeiro preparado através da polimerização por emulsão [58]. Os poros do polímero hospedeiro foram embebidos com solução de pirrol (ou oxidante) durante 15 minutos e,

após parcialmente secos, foram postos em contato com uma solução de oxidante (ou pirrol) por 2 horas. Como resultado, o pirrol polimeriza dentro do PC. Solventes aquosos e não aquosos foram empregados para o oxidante, e não-aquosos para monômero pirrol e FeCl_3 , foi usado como iniciador da polimerização e dopante. Foi investigado o efeito da ordem na qual o polímero hospedeiro foi embebido com as soluções de monômero e oxidante, bem como o efeito da concentração do oxidante e pirrol sobre a condutividade do compósito, tendo constatado que: embebendo primeiro com a solução oxidante e após com a solução monomérica, altas condutividades foram obtidas; a condutividade de 10^{-1} S/cm não é afetada pela concentração de oxidante, nem de monômero [51].

2.4.2 Síntese do compósito em uma única etapa

Neste procedimento a reação de polimerização e a incorporação do PCE ao substrato polimérico isolante ocorrem numa única etapa. Aldebert *et al.* [104] utilizaram uma membrana de Nafion para separar as soluções aquosas do monômero pirrol e seu oxidante $\text{Fe}(\text{ClO}_4)_3$. A polimerização se desenvolve de dentro para fora da membrana, na interface com a solução monomérica, de tal forma que somente esta face é condutora.

Recentemente Rueda *et al.* obtiveram o crescimento de polipirrol na superfície de filmes de polietileno sulfonados por tratamento térmico com ácido sulfúrico [47,48]. Em estudos mais recentes, eles observaram que a concentração de grupos sulfônicos sobre a superfície dos filmes de PE sulfonados é um fator que governa o crescimento de polipirrol sobre os mesmos [49]. A sulfonação de polietileno de baixa densidade envolve uma fixação química de grupos sulfônicos ($-\text{SO}_3\text{H}$) interagindo uns com os outros através das ligações de hidrogênio e conferindo uma natureza hidrofílica para superfície do filme [105]. Os filmes de PE-Ppy poderão ter mais flexibilidade e outras propriedades mecânicas do polietileno original se observados valores de sulfonação de cerca de 1g/m^2 e pequenos tempos de polimerização do pirrol [49]. Segundo Arribas *et al.* [52] os grupos sulfônicos são parcialmente “monitoradores” da fixação do polipirrol condutor. Deste modo, para graus de sulfonação acima de $1,5\text{ g/m}^2$ a concentração de polipirrol na superfície permanece constante ($\text{N/C} = 0,112$), porém a concentração de Ppy é significativa para baixos graus de sulfonação investigados ($\text{N/C} = 0,086$). Para valores de sulfonação tendendo a zero, o número de unidades de pirrol por grupo sulfônico é em torno de 7 e decresce para 3.9 para as amostras com alto grau de sulfonação [52].

Outro exemplo da síntese em uma única etapa é o processo de polimerização de pirrol ou anilina sobre a superfície de tecidos realizada por Gregory *et al.* [38]. Na síntese do compósito de Ppy o substrato textil é colocado em um reator e as soluções aquosas de pirrol (1.33g/l) e de cloreto férrico hexahidratado (11.3g/l) são adicionadas posteriormente. Agentes dopantes são também dissolvidos em água numa concentração final de 3g/l e a reação é conduzida a uma temperatura desejada por um tempo variado de 2 a 6 horas. Trabalhos recentes de síntese de filmes de polipirrol sintetizados quimicamente sobre vários tecidos pela reação de FeCl₃ com pirrol em solução aquosa contendo opcionalmente uma espécie dopante extra (p-toluenosulfonato ou 2-naftalenosulfonato), também foram relatados por Thiéblemont *et al.* [53]. Estes materiais apresentaram boa condutividade (120 S/cm) ou resistividade superficial (5 Ω/\square) devido a incorporação preferencial dos sulfonatos no polímero. Também em uma única etapa é o procedimento apresentado por Lei *et al.* [82], obtendo um compósito de Ppy-Teflon.

De uma maneira geral a incorporação de cadeias rígidas de polipirrol em um PC têm como efeito mudar as propriedades mecânicas, bem como o de reduzir os valores de condutividade em relação ao polipirrol puro [81]. Entretanto tal união torna possível a aplicação do PCE.

2.5 Metalização de Plásticos

A crescente substituição de peças metálicas por polímeros, particularmente ABS, em indústrias automobilísticas e de eletrodomésticos instaurou a necessidade da metalização dos mesmos, uma vez que a qualidade do polímero metalizado torna-se superior.

Além disto polímeros metalizados possuem vantagens em relação aos metais: são mais baratos, são mais resistentes à corrosão e são materiais bem mais leves [106], podendo ser utilizados em diversas aplicações como objetos de decoração, em acessórios de fogões, geladeiras, grades de ar condicionado e de ventiladores, acessórios de torneiras e chuveiros, canetas, isqueiros, refletores na indústria óptica e placas de circuito impresso na indústria eletrônica.

Uma vez metalizado, o polímero apresenta as seguintes características:

- torna-se condutor.
- torna-se protegido de possível degradação e mudanças estruturais.
- têm sua estabilidade térmica melhorada.
- o filme metálico atua como um meio de retardo à chama.
- é protegido, através do revestimento metálico, de certos solventes e apresenta reduzida a permeabilidade a gases e vapores.
- suas resistências à tensão, flexão e ao impacto são maiores
- os materiais podem ser unidos por solda no filme metálico [106]

Na metalização de artigos poliméricos os métodos convencionais mais utilizados são: o vácuo, o *sputtering*, a eletrodeposição (galvanoplastia) e técnicas de deposição química sem o uso da corrente (*electroless*).

O filme metálico obtido através da técnica de vácuo é frágil, e a aderência do metal ao polímero nem sempre é satisfatória. Além disto, o método é dispendioso devido ao alto custo dos equipamentos.

O método convencional de deposição metálica pelo emprego do *sputtering* é impraticável para muitos termoplásticos devido ao calor que é transferido para o substrato por energia térmica liberada no impacto dos elétrons emitidos pelo cátodo.

Para revestir um substrato plástico, isolante elétrico, com um filme metálico pela técnica de galvanoplastia, a prática habitual é, em primeira etapa, depositar uma camada delgada de um metal por evaporação à vácuo ou por métodos químicos. [69]

2.5.1 Metalização de Polímeros pelo Método Químico Convencional

O método químico convencional envolve um sistema de pré-condicionamento do substrato, seguida de sensibilização, ativação e deposição química [106]. Posteriormente uma etapa de deposição eletrolítica é adicionada com objetivo de melhorar a qualidade do depósito [63] ou quando o objetivo é a cromagem do plástico [107].

1) Pré-Condicionamento de Superfície do Polímero Convencional

Esta etapa consiste da exposição dos polímeros convencionais ao ataque químico com soluções oxidantes enérgicas (misturas de ácido crômico e ácido sulfúrico) à quente visando tornar a superfície hidrofílica pela presença de grupos polares como, por exemplo o ácido sulfônico[106,69]. Neste caso o filme metálico depositado adere-se à superfície por um mecanismo químico [106]. Este ataque também produz microrugosidades na superfície do polímero, melhorando a aderência das camadas subsequentes. Mas um ataque mecânico também pode ser empregado, e em alguns casos ambas as técnicas são utilizadas no sentido de obter uma melhor adesão, embora os métodos químicos de pré-condicionamento sejam os mais desejados uma vez que se prestam para técnicas de produção em massa.

O tipo de condicionador, o tempo e a temperatura de exposição dependem do tipo de polímero a ser metalizado. Para substratos ABS, o condicionador usado é uma mistura de ácidos sulfúrico e crômico contendo ácido fosfórico. O ácido fosfórico age como um tampão, diminuindo a ação agressiva da mistura direta de ácido crômico e de ácido sulfúrico. Agentes condicionantes muito fortes podem penetrar até 20 μm do substrato, resultando na perda das propriedades elásticas das suas camadas superficiais e tornando-o frágil como no caso do poliestireno. Essa ação pode também ser amenizada pela utilização de soluções menos concentradas destes agentes [108]. Embora temperaturas de 60-75 °C com tempos de imersão de até 20 minutos seja, mais comumente usadas, melhor adesão é obtida usando estes condicionadores à temperatura ambiente com tempos de imersão estendidos para 60-90 minutos [108].

Para substratos de polipropileno, MacGregor e Norgan [108] sugeriram que o ataque seletivo nas regiões amorfas do polímero por uma mistura de ácido crômico e ácido sulfúrico a uma temperatura de 80°C num tempo de imersão de 30 minutos facilita a aderência do metal por clivagem mecânica, uma vez que condicionadores deste tipo atacam o polímero deixando pites consideravelmente largos. Poderia-se assumir o mesmo pré-condicionamento de superfície para o polietileno, considerando a similaridade entre os dois polímeros e particularmente por que este material também têm regiões amorfas presentes.

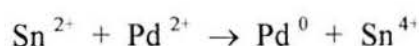
Após o pré-condicionamento e antes da deposição química o polímero é submetido a um tratamento que consiste normalmente de duas etapas: a sensibilização e a ativação.

2) Sensibilização

Esta etapa consiste da adsorção de um íon metálico (comumente Sn^{2+}), na superfície do polímero, que seja facilmente oxidado pelo ativador. Os sensibilizadores mais comumente empregados são aqueles baseados em compostos de estanho, particularmente utiliza-se soluções ácidas de cloreto estano.

3) Ativação

Na ativação a superfície do polímero previamente sensibilizado é exposta a uma solução contendo um sal de metal nobre. Os ativadores mais comumente usados são sais de Pd, Pt, Au, e Ag. O íon do metal nobre é facilmente reduzido sobre a superfície polimérica formando núcleos metálicos, que servirão de “âncora” para a deposição química.



A etapa de sensibilização pode em alguns casos ser suprimida, e quando isto ocorre, a redução dos íons metálicos pode ser realizada através de agentes redutores (formaldeído) presentes na solução de redução catalítica do metal a ser depositado. Ao contrário da sensibilização, é importante salientar que o processo de deposição metálica não ocorre sem a presença de soluções ativadoras [106].

4) Deposição Química

O polímero é mergulhado numa solução aquosa contendo íons metálicos. Estes íons são reduzidos para o estado metálico na interface entre a solução e o substrato com liberação de hidrogênio e a reação é catalisada pelo filme de Pd. Uma vez obtida uma primeira camada de filme metálico, a reação se processa autocataliticamente, isto é, o metal será o próprio catalisador e a espessura do depósito aumenta com o tempo. Um limitado número de metais podem ser reduzidos para o estado metálico das soluções de seus sais, e como exemplo citam-se ouro, prata, níquel, cobre, cobalto, antimônio e paládio. [106].

Em geral, esta fase visa obter sobre o polímero uma camada fina do metal, por exemplo cobre, para torná-lo suficientemente condutor a fim de ser possível uma deposição eletrolítica subsequente [63, 107].

Existem muitos fatores que devem ser controlados neste procedimento, mas os três que exercem maior influência são: os agentes complexantes, agentes redutores e a concentração do íon hidrogênio. Agentes complexantes são adicionados na solução para

evitar a precipitação do metal (na forma de hidróxido ou sal) e controlar a taxa de deposição do metal. Deve-se ter cuidados especiais na seleção dos agentes redutores quanto a sua efetividade no meio reacional devido ao pH e quanto a combinação destes com os agentes complexantes. Cabe salientar que o formaldeído não têm propriedades redutoras em soluções ácidas. Por último, a eficiência do processo é extremamente dependente da concentração do íon hidrogênio, desde que este afeta a solubilidade do produto e, portanto a concentração de íons livres.[106]

5) Deposição Eletroquímica do Cobre

Uma vez que o substrato plástico foi revestido com uma pré-camada de metal o sistema de eletrodeposição torna-se similar ao utilizado para materiais condutores. As peças são lavadas e conduzidas a uma célula galvânica contendo a solução eletrolítica de cobre. As densidades de corrente comumente empregadas são de 30-50 mA/cm² [107].

2.5.2. Metalização de Plásticos pelo Uso de Polímeros Condutores

O emprego de filmes de polímeros condutores para a metalização de substratos isolantes foi recentemente mencionado em trabalhos científicos [63,109,110] e patente [P1]. Tais processos podem, potencialmente, substituir os métodos convencionais de metalização de isolantes, particularmente na indústria de circuito impresso, onde a intensa competição exerce uma considerável pressão para a redução de custos [109,110,111]. Este procedimento consiste em depositar sobre a superfície do substrato uma camada de PCE, tais como polímeros e copolímeros do pirrol, do tiofeno, da anilina, do benzeno e seus derivados. Deste modo o substrato pode ser utilizado como eletrodo para realizar um depósito eletroquímico.

Placas de circuito impresso foram fabricadas por imersão em uma solução de polianilina em ácido acético por 1 ou 2 segundos com secagem feita em forno de convecção. Embora o depósito pareça fino, a condutividade do polímero é suficiente para permitir a deposição de cobre pelo método eletrolítico. O tempo necessário para o processo de deposição de cobre depende da densidade de corrente aplicada no sistema [63].

Um processo de metalização de placas de circuito impresso utilizando uma pré-camada de polipirrol foi descrito por Armes *et al.* [109]. O filme de Ppy foi aplicado ao substrato isolante por polimerização química em solução aquosa numa única etapa. Este processo de polimerização *in situ* é baseado na oxidação química do pirrol pelo íon férrico

de uma solução aquosa contendo o monômero, o agente oxidante, o sal dissódico do ácido 1,5-naftaleno dissossulfônico, e o ácido 5-sulfo salicílico. [84,109].

O cobre é o metal mais largamente utilizado [63,69,109,110], tendo em vista, a facilidade com que se deposita a temperatura ambiente, sua alta condutividade e sua excelente capacidade para soldagem. Entretanto Genies [69] cita a utilização de metais de níquel, cromo, etc. e suas ligas em objetos de decoração, em bijuterias, em torneiras, na indústria automobilística como aro de farol, etc..

2.5.2.1 Deposição Eletroquímica do Cobre sobre o compósito Ppy/PC

Na célula eletrolítica, o cátodo (eletrodo de trabalho) se constitui pelo substrato recoberto com o filme de Ppy e uma chapa de cobre é usada como ânodo (contra-eletrodo), ambos imersos numa solução de sulfato de cobre [63,69,109].

Geniès [69] utilizou uma solução aquosa contendo 0,1 mol/l de ácido sulfúrico e 0,01 mol/l de sulfato de cobre. Inicialmente um compósito Ppy/poliamida ou PAni/policarbonato foi parcialmente mergulhado na solução de cobre e sobre o sistema aplicado uma tensão de 10 V. A medida que o cobre deposita sobre a parte imersa, simultaneamente, o compósito é progressivamente introduzido na solução e a tensão é reduzida até 3 V, permanecendo assim durante 30 minutos [69]. Entretanto Huang *et al.* [63] não usaram banhos ácidos de cobre uma vez que em baixos valores de pH, a PAni estará na forma não condutora antes que a deposição de cobre possa ocorrer. Um compósito de PAni/epoxi de 26 cm² é totalmente imerso em uma solução de sulfato de cobre concentrada (30g de CuSO₄ em 250 ml de água) e aplica-se uma corrente catódica de 100mA. A ligação com o compósito é feita através de um agarrador de metal em leve contato com a solução de cobre [63].

Armes *et al.* [109] no estudo sobre a aplicação de uma pré-camada de Ppy para metalização de placas de circuito impresso utilizaram banho comercial de cobre ácido e densidade de corrente de 35 mA/cm² por 2 horas. Apesar dos filmes de Ppy apresentarem resistência superficial (200-300 Ω/□) consideravelmente alta para uma eletrodeposição, as placas foram totalmente cobertas pelo filme metálico. O contato elétrico foi estabelecido do mesmo modo usado no método do cobre químico (através de ganchos, gancheiras, presilhas ou molas de contato).

O depósito inicia no ponto de contato elétrico (entre o agarrador e o compósito) e propaga-se, de maneira gradual, ao longo da superfície do filme de polímero

condutor [63,109]. A corrente metálica gerada serve de rota eletrônica para deposição nos sítios ativos. Isto sugere uma afinidade química entre o filme metálico e a superfície do polímero condutor. Na ausência de certo grau de ligação química entre o metal e o polímero, o depósito ficaria apenas localizado perto do contato. Desconhece-se a natureza desta afinidade, mas sua origem é provavelmente o resultado da interação dos átomos de cobre interfaciais com os pares de elétrons solitários dos átomos de nitrogênio ou com os elétrons π do anel do monômero na rede do polímero condutor [109].

A obtenção de um depósito de cobre de boa qualidade é a presença de um filme polimérico com condutividade suficientemente elevada. Kanani *et al.* [110] fixam o valor de resistência máxima de 5 k Ω .

Capítulo 3

Método Experimental

3.1 Reagentes e polímeros convencionais

Foram utilizados, monômero pirrol da Aldrich, os agentes oxidantes cloreto férrico e sulfato férrico amoniacal, e os agentes dopantes: ureia, 2-6 naftaleno dissulfônico e ácido p- toluenosulfônico, todos reagentes p.a. de diversas procedências. Dicromato de potássio, ácido crômico e ácido sulfúrico comercial foram usadas na formulação da solução condicionadora. Para solução indicadora de ferro utilizou-se ferricianeto de potássio.

As amostras de polímero convencional utilizadas como substrato foram: Polipropileno-H603, H206, H301 (OPP Petroquímica), Polietileno - GS 77 40 F2 (Cia POLISUL), ABS - Cycogel AM (PROQUIGEL), poliestireno e PVC fornecidos pela Termoforma Indústria de Componentes Plásticos Ltda.

Para o banho comercial de cobre foi utilizado Sulfato de Cobre e Cloreto de Sódio da Delaware, Ácido Sulfúrico da Prontiquímica e os aditivos Reflex E339, E340, E341 foram cedidos pela ROSHAW Química Indústria e Comércio Ltda.

Nos trabalhos sob atmosfera inerte, foi utilizado nitrogênio comercial da White Martins.

3.2 Preparação da superfície do polímero convencional

Os substratos plásticos foram submetidos a uma solução de dicromato de potássio ou ácido crômico e ácido sulfúrico comercial concentrado segundo formulação apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 Soluções pré-condicionadoras do polímero convencional

Solução Condicionadora	I	II
Dicromato de Potássio	10 gramas	-
H ₂ SO ₄ Comercial	700 gramas	76 gramas
Ácido Crômico	-	80 gramas
Água Deionizada	100 gramas	200 gramas

Estudamos vários tempos e temperatura de exposição de acordo com o substrato. Para a posterior polimerização, o tempo e temperatura considerados ótimos podem ser observados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 - Condições experimentais para condicionamento do polímero convencional.

Substrato	Tempo (minutos)	Temperatura (°C)	Solução
Polietileno	120	75 à 80	I ou II
Poliestireno	60	80	II
Policloreto de Vinila	30	70	I
ABS	30	80	II
Polipropileno	240	75 à 80	I ou II

3.3 Síntese do Polipirrol / Formação do Compósito

O monômero pirrol usado na síntese do polímero condutor foi purificado por destilação à pressão atmosférica sob fluxo de nitrogênio antes da polimerização. Todos os demais reagentes foram usados conforme recebidos. O solvente escolhido para reação foi água deionizada levando-se em conta o custo e características de segurança. Como agente oxidante utilizou-se cloreto férrico, de manipulação e dissolução relativamente boas e que permite obter rapidamente e com bom rendimento um polímero de condutividade elevada, além de sulfato férrico amoniacal. O polipirrol foi sintetizado por polimerização do monômero e do oxidante em presença de um dopante adicional com a função de melhorar a condutividade. Várias relações na concentração de agente oxidante e monômero foram testadas sendo que para estudo dos parâmetros operatórios (tempo, agitação, atmosfera e temperatura) a relação molar utilizada foi de 2,25 (valor estequiométrico) [35,39].

Na reação de polimerização, a solução contendo o monômero foi rapidamente introduzida no reator contendo uma solução aquosa de espécies oxidantes e agentes dopantes, com agitação.

Para a formação do compósito o substrato previamente preparado foi imerso no meio reacional, após a adição do monômero, permanecendo no mesmo até o término da polimerização. Utilizou-se agitação moderada da solução durante a primeira hora de polimerização com objetivo de homogeneizar os reagentes e obter um filme mais uniforme.[40,53]

Para reações em baixas temperaturas utilizou-se um sistema de banho de gelo envolvendo o reator, assegurando uma temperatura entre 0 e 5°C em um tempo médio de 2 horas. Nos experimentos à temperatura ambiente o tempo médio reacional foi de 4 horas.

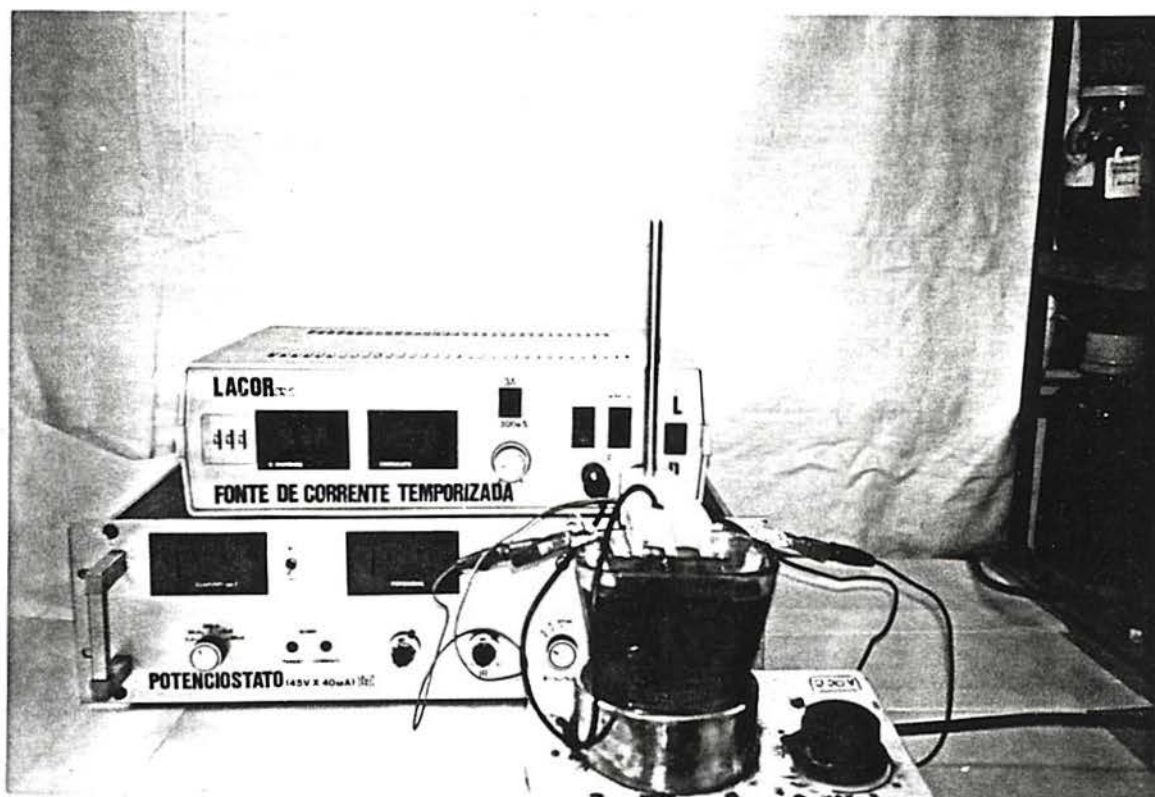
Em todos os casos, a solução tornou-se escura e houve a deposição de um filme sobre o substrato juntamente com a precipitação de um pó preto. Na maioria dos casos foi observado a formação de um filme nas paredes do reator. Ao contrário do que ocorre no substrato este filme não é aderente. O precipitado, foi removido por filtração, enxaguado copiosamente até a isenção total de ferro no filtrado e seco em estufa a 60°C. Na verificação da presença de ferro no filtrado utilizou-se uma solução indicadora de 5% de ferricianeto de potássio.

O compósito PC-PCE foi repetidamente lavado com água e posteriormente caracterizado e metalizado.

3.4 Metalização do Compósito

Os compósitos de polipirrol foram metalizados em uma célula eletrolítica contendo um banho ácido comercial de cobre e contra - eletrodos de cobre. Utilizou-se uma fonte de corrente temporizada LACOR com escalas 0-300 mA e 0 - 3 A temporizada até 999 s e tensão máxima de saída 20 V. Em algumas situações utilizou-se também um potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 A.

O processo ocorreu em uma cuba (Fotografia 3.1), e de maneira similar aos métodos convencionais de eletrodeposição de metais. Para estabelecer um bom contato elétrico no sistema utilizou-se um fio de cobre conectando o compósito PC-PCE à fonte de corrente. O tempo de deposição variava de acordo com o tamanho da peça.



Fotografia 3.1 - Montagem da célula eletrolítica- metalização do compósito de polipirrol.

3.5 Caracterização da reação de polimerização

Como a reação de polimerização é promovida por uma oxidação o potencial redox das soluções durante a síntese do polipirrol, para os dopantes APTS e uréia foi determinado através da medida do potencial de circuito aberto da reação. Após a mistura dos reagentes, mergulhou-se uma placa de platina e um eletrodo de calomelano saturado (ECS) INGOLD - modelo 303-BK7 no meio reacional, ambos conectados a um milivoltímetro digital fabricado pelo LACOR, de 3 1/2 dígitos, com impedância de entrada de 10^{12} ohms e resolução 1 mV. Os valores de potencial foram registradas a intervalos de tempo regulares, até sua estabilização.

Estudou-se o rendimento da polimerização por pesagem do polímero na forma de pó em uma balança SARTORIUS modelo 2842 leitura 0,1 mg, carga máxima 160g. O rendimento foi calculado pela pesagem do polímero obtido na reação dividido pela massa teórica de polipirrol. Para o cálculo da massa teórica foi considerado que o polímero possui a fórmula: $[(C_4H_3N)^{0,25+}, 0,25 Cl^-]$.

3.6 Caracterização do compósito nas diferentes etapas de processo

Tendo-se em vista que o polímero condutor é de difícil solubilização em solventes orgânicos, sua caracterização é complexa, limitando-nos aos estudos de condutividade, propriedades eletroquímicas, morfologia e identificação de alguns grupos funcionais.

3.6.1 Determinação da Espessura do filme de Ppy

No cálculo da espessura do filme de polímero condutor no compósito utilizou-se as medidas de peso do substrato antes e após a formação do filme, obtidas através de uma balança SARTORIUS modelo 2474, 0,01 mg, e a densidade do polipirrol.

3.6.2 Condutividade Elétrica

As medidas de condutividade foram feitas para o compósito e para o pó, através da técnica de 4 pontas (Figura 3.1) por meio de um resistômetro diferencial modelo RD2 fabricado pelo Instituto de Física da UFRGS. Os substratos dos compósitos foram cortados em discos de 40mm de diâmetro e em retângulos de 15 mm por 30 mm. As amostras de pó foram prensadas em um disco circular de 0,05 - 0,1 cm de espessura e 1,2

cm de diâmetro em uma prensa à uma pressão em torno de 200kg/cm^2 para a obtenção das medidas.

O sistema de medição de condutividade consiste de um suporte de quatro ponteiros fixas, dispostas linearmente, igualmente espaçadas entre si de uma distância "s" (1 mm), conforme apresentado na Figura 3.1. A corrente flue através das pontas externas e nas internas mede-se o potencial desenvolvido [112].

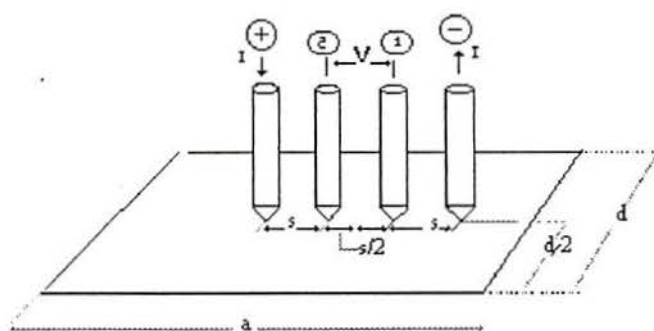


Figura -3.1 Esquema representativo das 4 pontas do sistema de medição de condutividade para semicondutores.

O método de 4 pontas nos permite o cálculo da resistividade do pó de polipirrol e do compósito, obtendo-se a condutividade através do inverso da mesma.

O cálculo para obtenção da resistividade do pó e do compósito foi feito de maneira distinta. Levando-se em conta que no filme a espessura é extremamente pequena em relação às outras dimensões (comprimento e largura), calcula-se neste caso a resistividade para um filme bidimensional, enquanto para o pó pastilhado utilizou-se uma equação para resistividade de superfície de filmes com espessura finita. As equações para ambos os casos são descritas a seguir [112]:

1. Resistividade do pó pastilhado

$$\rho = (V/I) w C (d/s) F (w/s)$$

onde:

V/I é a resistência medida pelo método de 4 pontas,

w é a espessura do filme em centímetros

$C(d/s)$ é o fator de correção Tabelado relativo ao método e

$F(w/s)$ é um fator de correção Tabelado

Os valores de $C(d/s)$ e $F(w/s)$ utilizados foram 4,1716 e 0,9214 respectivamente.

2. Resistividade do compósito PC-PCE

$$\rho = (V/I) C (a/d, d/s)$$

onde:

V/I é a resistência medida pelo método das 4 pontas,

a e d são as dimensões do filme,

s é a distância das pontas, e

$C(a/d, d/s)$ é um fator de correção Tabelado.

O valor de $C(a/d, d/s)$ utilizado foi de 4,5076 para amostras na forma de disco e 4,3947 para amostras na forma retângulo. Para os compósitos foram feitas medidas em vários pontos da amostra e assumiu-se um valor médio para o cálculo da condutividade.

As medidas tanto para o pó quanto para o filme de Ppy foram realizadas a temperatura ambiente.

3.6.3. Voltametria Cíclica

As propriedades eletroquímicas do PPY foram analisadas através da técnica de voltametria cíclica num potenciostato/galvanostato PAR modelo 273 A, utilizando o programa Head Start da PAR.

O voltamograma foi obtido a partir de um filme de polipirrol sintetizado quimicamente sobre um eletrodo de platina. Para obtenção deste filme, uma solução de cloreto férrico foi aplicada numa área previamente delimitada de 1 cm^2 (isenta de verniz) de um eletrodo de platina parcialmente revestido com um verniz isolante. Após a secagem da solução de cloreto férrico, o eletrodo foi colocado num dessecador em contato com

vapores de pirrol durante 12 horas. Os vapores de pirrol reagiram com o cloreto férrico formando um filme de Ppy sobre a área delimitada de 1 cm² deste eletrodo de platina.

O filme de polipirrol foi submetido a um ciclo de voltagens de -800 a 1000 mV e retornando a -800mV numa solução de perclorato de lítio 1M. Uma vez que o polipirrol necessita de ativação para exibir sua eletroatividade, cada amostra foi ciclada 6 vezes na mesma faixa de varredura de potencial.

3.6.4 Espectroscopia Infra -Vermelho

A espectroscopia I.V. com transformada de Fourier foi utilizada na determinação de alguns grupos funcionais presentes na estrutura do polipirrol.

Para os espectros de absorção utilizou-se um espectrofômetro FTIR MATTSON modelo 3020 do Instituto de Química da UFRGS, as amostras de polímero (na forma de pó) na proporção de 1 % foram dispersas em KBr e pastilhadas conforme a técnica.

3.6.5 Morfologia

O estudo da morfologia do polímero condutor foi investigada por meio de um microscópio eletrônico STEREOSCAN 600, um ZEISS modelo DSM940 e de um microscópio metalográfico Olympus modelo PMG3 com capacidade de aumento de até 2000 vezes.

3.6.6 Ensaios de Aderência

Este ensaio teve como objetivo a verificação da aderência do filme polimérico condutor ao substrato plástico, bem como a aderência do filme metálico de cobre ao compósito. Os ensaios foram realizados uma semana após a preparação dos filmes.

O teste seguiu a norma ABNT- PMBB-985 que avalia qualitativamente a aderência de uma ou mais camadas de tinta sobre sua base. Segundo o método, as amostras são cortadas até a base, com seis cortes cruzados em ângulo reto, conforme representado na Fig 3.2. Uma fita adesiva é aplicada e fortemente pressionada sobre os cortes. Uma vez aderida sob a superfície, a fita é puxada rapidamente, observando-se o descascamento do filme.

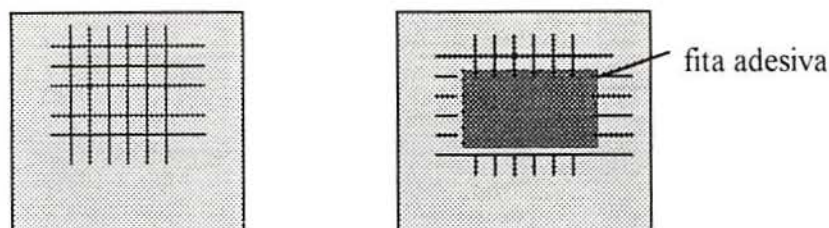


Figura 3.2 - Esquema representativo da grade de corte no ensaio de aderência.

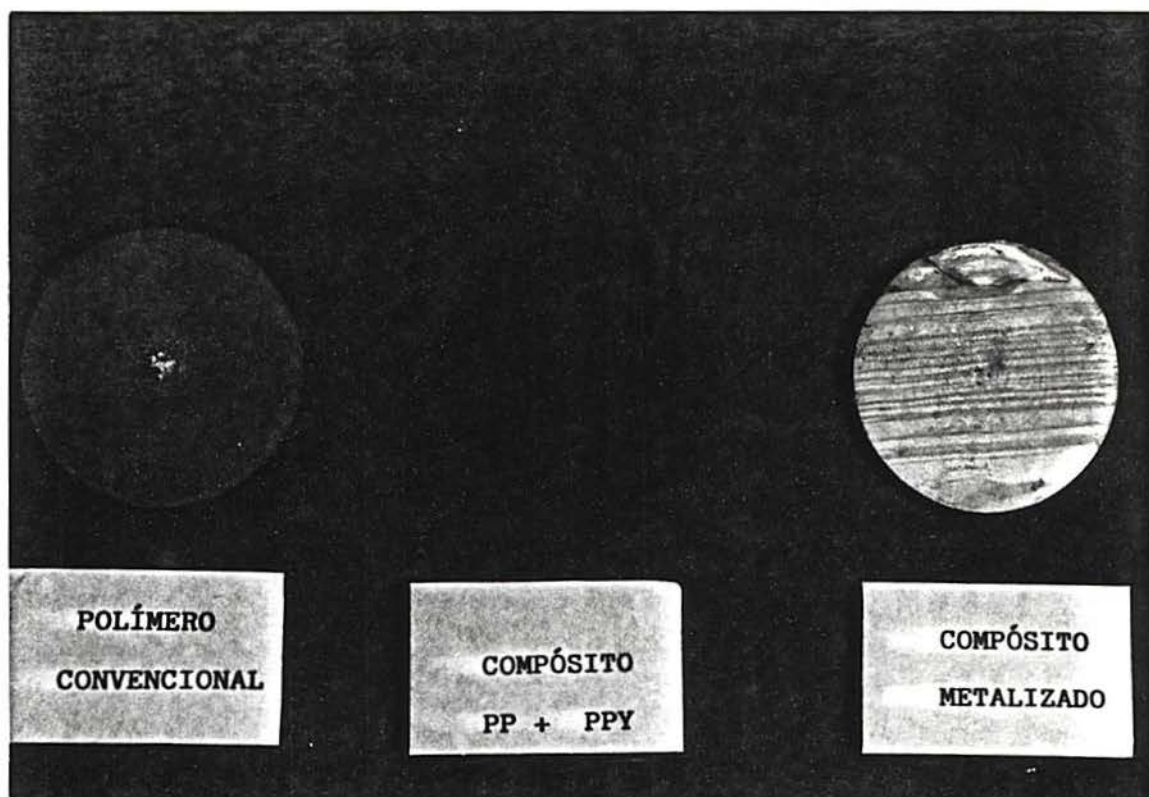
A avaliação dos resultados segue um código de corte em grade Gr, que encontra-se descrito a seguir.

Código do corte em grade	Descrição
Gr0	Os cantos dos cortes em grade retos. Sem nenhuma parte destacada
Gr 1	Nos cruzamentos dos cortes em grades destacam-se pequenas partes da pintura. A área destacada é cerca de 5% da área quadriculada.
Gr2	Nos cruzamentos e ou ao longo dos cortes. Cerca de 15% da área é destacada.
Gr3	A pintura destacou-se ao longo dos cortes parcial e ou total, também há destacamento parcial e ou total de alguns quadriculados. A área destacada é de 35% da área quadriculada.
Gr4	A pintura destacou-se na forma e ou de alguns quadriculados parcial e ou total. Cerca de 65% da área quadriculada é destacada.

Para verificação da aderência do filme metálico utilizou-se também o teste do choque térmico, recomendado pela Associação Galvanotécnica da Alemanha [107]. Neste ensaio a amostra metalizada é mergulhada num banho de água quente de 80°C durante 1 hora, e posteriormente mergulhada num banho de água fria 5°C também durante 1 hora. Este procedimento deve ser repetido no mínimo 3 vezes sendo o último o banho de

água quente. Avalia-se o depósito metálico, o qual não deve apresentar bolhas ou descascamento.

Através da Fotografia 3.2 pode-se observar as etapas do processo realizadas no procedimento experimental para obtenção de um polímero convencional cobreado com o uso do polipirrol.



Fotografia 3.2 Etapas do proceso de metalização de PC utilizando Ppy.

Resultados e Discussão

4.1 Polimerização do pirrol

4.1.1 Perfil do Potencial de Circuito Aberto

De acordo com Whang *et al.* [67] a condutividade elétrica do polipirrol obtido depende fortemente do potencial inicial de oxidação da solução, conforme mostrado na Figura 2.8 (capítulo II). Ppy preparados em um potencial de oxidação apropriado exibe condutividade elétrica da ordem de 100 S/cm.

O potencial de oxidação da síntese de polimerização é aproximadamente igual ao potencial ótimo de 500 mV relatado por Machida e Miyata [39].

As Figura 4.1 e 4.2 mostram o perfil característico do potencial de circuito aberto da polimerização química do pirrol conduzida a temperatura de 0 a 5 °C , utilizando como agente oxidante cloreto férrico e adicionalmente uréia ou APTS como dopante.

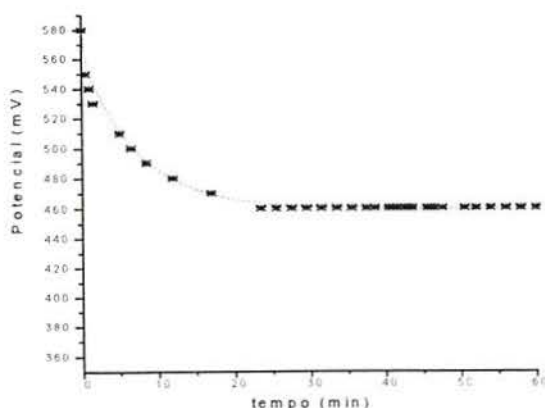


Figura 4.1 - Potencial de Circuito aberto da reação de polimerização do pirrol sintetizada quimicamente com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e Uréia. Relação molar $[\text{Fe}]/[\text{Py}] = 2,33$.

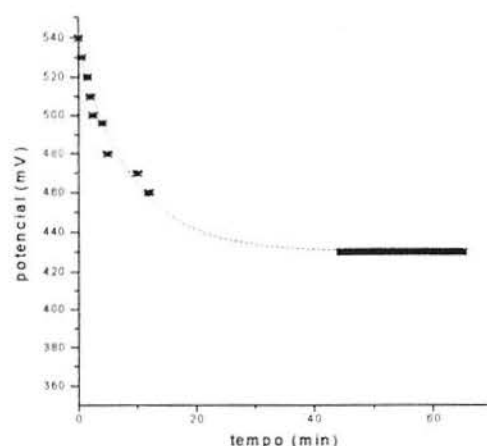


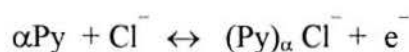
Figura 4.2 - Potencial de circuito aberto da reação de polimerização do pirrol com $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e APTS. Relação molar $[\text{Fe}]/[\text{Py}] = 2,33$.

Todas as curvas obtidas apresentaram a mesma forma geral, isto é, a polimerização inicia num valor de potencial máximo seguido de um comportamento exponencial decrescente do potencial de oxidação até sua estabilização.

Na polimerização onde utilizou-se uréia (figura 4.1) o potencial inicial foi de 580 mV, seguido de um decaimento exponencial até um platô de estabilização em 460 mV. A estabilização ocorreu em torno de 23 minutos.

Para o agente dopante APTS, o potencial inicial foi de 540 mV com decaimento exponencial até 430 mV. Neste caso a estabilização do potencial ocorreu em 45 minutos de reação.

Segundo Lj. Duié *et al.* [113] as variações do potencial redox podem provavelmente ser causadas por variações da relação pirrol/polipirrol na reação:



como em qualquer sistema redox. Eles obtiveram, para uma relação molar $[\text{Fe}]/[\text{py}]$ de 2,37, um potencial inicial de 590 mV com um decaimento exponencial até 490 mV em 2 horas de polimerização. Na figura 4.3 pode se observar a variação do potencial de circuito aberto, obtida por eles para esta e outras relações molares.

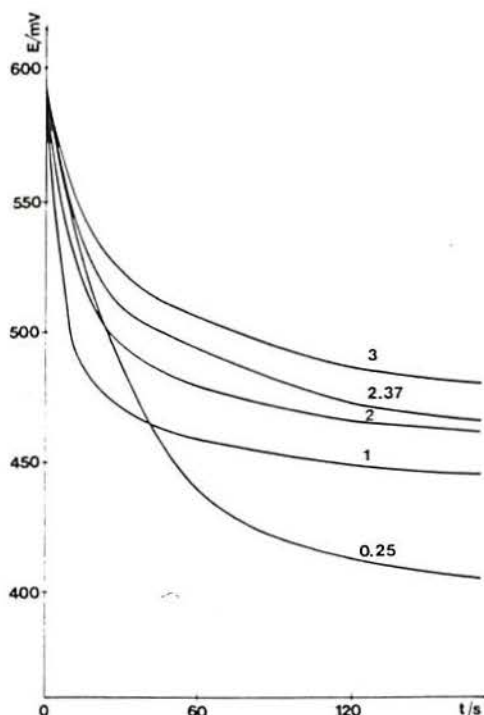


Figura 4.3 - Potencial de circuito aberto como função do tempo durante a polimerização química de ferro(III)/pirrol à várias relações molares de reagentes. Síntese em temperatura ambiente [113].

Nas reações apresentadas nas Figuras 4.1 e 4.2 observa-se que a estabilização do potencial ocorre num tempo maior daquele apresentado na Figura 4.3, isto provavelmente se deve a presença da uréia e APTS na reação de polimerização.

4.1.2 Rendimento Aparente da Reação de Polimerização

Na determinação do rendimento aparente da reação de polimerização foram utilizadas várias relações molares agente oxidante/monômero. Foram realizados estudos do rendimento da reação em função do tempo de polimerização, tanto a temperatura ambiente como em baixas temperaturas e para sínteses com ou sem dopante adicional.

O rendimento aparente do Ppy foi definido como a massa de polímero coletada (por filtração) a partir da solução de polimerização em relação a massa teórica do polímero. O termo aparente foi utilizado pois na reação há formação de oligômeros solúveis, os quais não são coletados por filtração [73]. Para o cálculo da massa teórica foi

considerado que o polímero possui a fórmula $[(C_4H_3N)^{0.25+}, 0,25 Cl^-]$, ou seja, um grau de inserção de 25% (1 Cl^- para cada 4 unidades de pirrol).

4.1.2.1 Tempo de polimerização

O estudo da influência da duração da síntese sobre o rendimento do polímero obtido foi efetuado à baixas temperaturas (0 -5°C) e sem agitação. Os resultados estão indicados nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, 4.4.

Tabela 4.1 - Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: Sem adição de agente dopante adicional.

tempo (min)	[Fe]/[py]	rendimento aparente (%)
30	0,98	12,24
60	0,98	28,15
60	2,30	33,39
120	0,98	74,22
120	2,30	92,14
135	2,30	83,81
360	2,30	76,47

Tabela 4.2 - Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: [Uréia/Py] = 1,33 com uréia 0,19 M.

tempo (min.)	[Fe]/[py]	rendimento aparente (%)
30	0,98	20,54
30	2,30	27,31
60	0,98	35,04
60	2,30	40,13
120	0,98	44,86
120	2,30	87,26
360	0,98	72,27
360	2,30	90,52

Tabela 4.3 Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: $[APTS/Py] = 0,2$.

tempo (min.)	[Fe]/[py]	rendimento aparente (%)
30	0,98	21,30
60	0,98	35,07
120	0,98	41,41
120	2,30	62,59
360	2,30	57,15

Tabela 4.4 Rendimento da Polimerização em função do tempo. Condições experimentais: Com adição de NDS como agente dopante adicional na relação molar $[NDS/Py] = 0,2$.

tempo (min.)	[Fe]/[py]	rendimento aparente (%)
30	0,98	25,62
60	0,98	38,15
120	0,98	44,92
135	2,30	65,10
360	2,30	68,31

Conforme indicado nas Tabelas 4.1, 4.2, 4.3, o rendimento aparente do Ppy aumenta com o tempo de polimerização até completar 2 horas de ensaio, permanecendo constante para períodos maiores. Estes resultados podem ser comparados com os de Planche *et al.* [40] que para a polimerização do pirrol com cloreto férrico utilizando ácido naftaleno sulfônico obtiveram um rendimento constante a partir de 4 horas de síntese.

Segundo Armes [35] um rendimento constante, indicando total consumo de monômero, é obtido após 8-12 horas de polimerização em 50 ml de água e uma temperatura de 19 °C. Este tempo de estabilização é maior para soluções reacionais mais diluídas.

Entretanto, Rapi *et al.* [37] obtiveram um rendimento próximo a 100% com uma relação molar Fe/Py igual a 3 para síntese em água à 0 °C.

O rendimento que obtivemos para 2 horas de reação numa polimerização de pirrol com cloreto férrico sem a utilização de agente dopante adicional foi de em média aproximadamente 82% , portanto coerente com os apresentados por outros autores. Para

Planche [40] o tempo ótimo de polimerização é em torno de quatro horas de síntese, dependendo das condições reacionais (agitação, temperatura).

O parâmetro concentração do meio reacional em função do rendimento também foi estudado por Martin *et al.* [73]. Foi observado um decréscimo do rendimento com baixas concentrações reacionais iniciais, uma vez que ocorre a formação de oligômeros. Da mesma maneira, para tempos reacionais curtos, é provável que a polimerização não tenha se completado, restando ainda muito monômero por reagir.

4.1.2.1.1 Influência do tempo reacional na formação do compósito

A variação da espessura do filme de Ppy na formação do compósito PC-PCE em função do tempo reacional é apresentada na Figura 4.4.

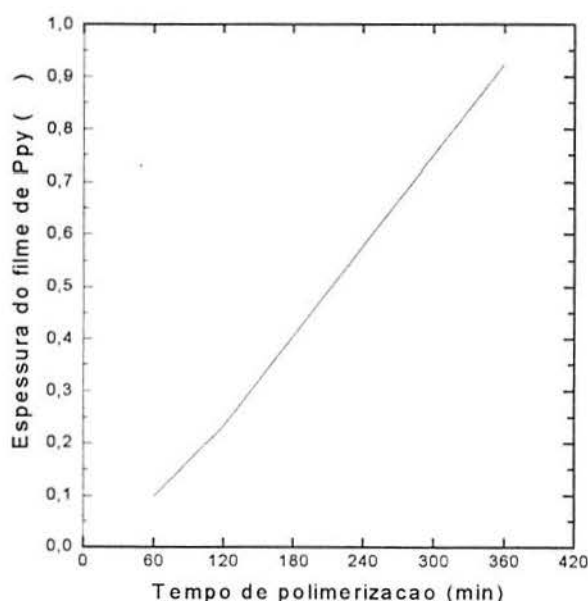


Figura 4.4 - Espessura do filme de Ppy em função do tempo reacional. Condições de síntese: Temperatura de 0 -5°C, [Fe]/[Py] =2,33, sem dopante adicional, PP como substrato polimérico.

Para tempos de polimerização de 2 horas a espessura média alcançada pelo filme de Ppy na formação do compósito foi de 0,2 μ , aumentando para próximo de 1 μ com 6 horas de polimerização.

Estes resultados sugerem que são necessários tempos maiores de polimerização para obtenção de filmes mais espessos de Ppy, muito embora tenhamos obtido, em um tempo reacional médio de 2 horas, um rendimento da ordem de 80% na forma de pó.

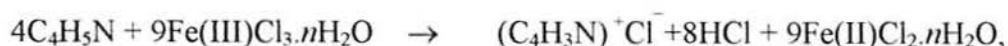
4.1.2.2 Concentração de agente oxidante

A Tabela 4.5 apresenta os resultados do rendimento aparente em função da relação molar ferro/pirrol. Nos testes partiu-se de 0,5 ml de pirrol (0,4835g) e a reação foi conduzida por 2 horas numa temperatura de 0-5 °C.

Tabela 4.5- Rendimento aparente em função da relação molar ferro/pirrol

[Fe]/[Py]	Massa de pó de Ppy (gramas)	Rendimento aparente (%)
0,30	0,0439	8,23
1,89	0,3859	72,38
2,40	0,4508	84,56
6	0,5224	97,99

Observa-se que o rendimento da reação é sensível aos valores da relação molar Fe/pirrol e diminuem rapidamente para valores muito inferiores a estequiometria (excesso de monômero) pois, conforme publicado na literatura, a reação pode não chegar ao seu término [35,38]. Conforme o esquema de reação, sugerido por Prón *et al.* [114] para síntese química do Ppy, utilizando como solvente uma mistura etanol - água:



a relação molar agente oxidante / monômero necessária para a polimerização é 2,25. Esta relação está coerente uma vez que para a síntese eletroquímica do Ppy 2,2 - 2,4 elétrons são transferidos por anel de pirrol [35].

Acredita-se que para relações muito superiores a 2,3 ocorra uma incorporação competitiva do ferro, como contra-íon, na forma de FeCl_4^- em adição ao íon cloreto [35], o que poderia explicar o pequeno acréscimo no rendimento observado para estas relações

.Na Figura 4.5 os dados da Tabela 4.2 são plotados graficamente mostrando o comportamento do rendimento da reação de polimerização em função do tempo para duas relações molares agente oxidante/ pirrol.

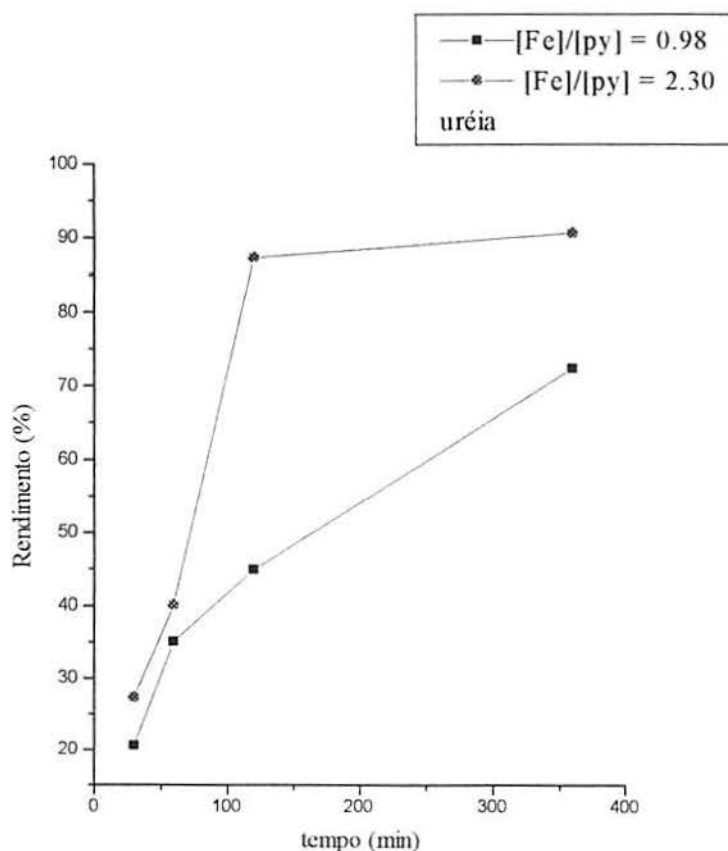


Figura 4.5- Rendimento aparente da reação de polimerização com uréia 0,19 M em função da relação molar agente oxidante/pirrol.

Observa-se que a polimerização cuja relação molar agente oxidante/monômero ficou dentro da faixa estabelecida como ótima (2,3 à 2,5)[35] apresentou um rendimento levemente superior.

4.1.2.3 Adição de um agente dopante adicional

Rendimentos inferiores àqueles das polimerizações sem adição de agente dopante adicional, foram observados quando utilizamos NDS ou APTS no meio reacional. No seu experimento utilizando ácido naftaleno sulfônico como dopante adicional, Planche *et al.* [40] observaram que o rendimento da síntese não ultrapassa 50%. Entretanto, como pode ser observados nas Tabelas 4.3 e 4.4 em alguns casos obtivemos valores acima desse valor mencionado.

A partir dos dados coletados nos experimentos realizados verifica-se que nas polimerizações onde a relação molar Fe/Py foi de 2,30, os valores de rendimento obtidos foram superiores àqueles obtidos onde $[Fe]/[Py]$ foi $< 2,3$, para todos os tempos reacionais e condições experimentais na presença ou não de um dopante adicional. Entretanto, foram observados menores rendimentos em polimerização quando fez-se o uso de dopantes adicionais do tipo APTS e NDS.

4.1.2.4 Influência de outros parâmetros operacionais

Nas reações onde utilizou-se um sistema de desaeração da solução por borbulhamento de nitrogênio ou um sistema com agitação durante a síntese, observou-se um rendimento menor do polipirrol sob a forma de pó, e filmes de Ppy transparentes (pouca espessura) na formação do compósito, em relação aos obtidos nas polimerizações sem sistema de agitação e desaeração. Planche *et al.* [40] constataram que a velocidade de agitação desfavorece notavelmente o rendimento da polimerização (há uma queda de 42 para 25 %).

Para os ensaios de polimerização realizados à temperatura ambiente (em torno de 19 °C) utilizou-se as soluções reagentes inicialmente geladas (5 °C) em um reator fechado. Agitação foi utilizada somente durante os 5 primeiros minutos com objetivo de

homogeneizar o meio reacional. Os resultados apresentaram rendimentos similares aos conduzidos entre 0-5 °C.

Experimentos realizados por Liang *et al.* [68] demonstraram que em temperaturas superiores a 0-5 °C os rendimentos obtidos são superiores, em detrimento da condutividade. Já, Lei *et al.*[73] efetuaram uma polimerização com excesso de ferro ($\text{FeCl}_3/\text{py} = 50$) sob agitação, em atmosfera e temperatura ambiente obtendo rendimentos na ordem de 40-50%. O mesmo experimento, mas em recipiente fechado, foi reproduzido por Planche *et al.*[40] que obtiveram rendimentos superiores (87 - 98%). Eles concluíram que além das reações paralelas favorecidas pela agitação e temperatura de síntese, o desaparecimento do pirrol é atribuído a sua evaporação a temperaturas mais elevadas e sob agitação, o que permite explicar os rendimentos inferiores obtidos por diversos autores, exceto Planche que operou em reator fechado durante a síntese química.

Os ensaios realizados com sulfato férrico amoniacal como agente oxidante apresentaram baixos rendimentos, em torno de 25%, demonstrando não se tratar de agente oxidante adequado a síntese química do pirrol.

Após todos estes experimentos verificamos que a condição na qual se obtém a maior quantidade de polímero é a síntese com uma relação molar agente oxidante/monômero de 2,30 e sem adição de dopantes adicionais e temperaturas de 0 - 5 °C.

4.2 Caracterização do Ppy

4.2.1 Condutividade Elétrica do Ppy na forma de pó

Segundo Armes [35] parece não haver nenhuma correlação entre a condutividade e a relação molar Ferro/ pirrol. Ele obteve valores similares (≈ 20 S/cm) para relações molares variando de 0,5 a 4. Igualmente, Ruckenstein *et al.* [51] obtiveram compósitos de Ppy com condutividade em torno de 10^{-1} S/cm e estes valores se mostraram independentes da concentração do oxidante. Na realidade, um decréscimo dos valores da relação [Fe]/[Py] para 0,25 induz uma perda acentuada no rendimento, mas não uma drástica consequência sobre a condutividade do polímero obtido [51].

Portanto, para a determinação dos valores de condutividade do polímero e do compósito, a relação molar cloreto férrico/pirrol utilizada durante a polimerização foi de 2,3.

Estudou-se a relação entre o tempo de polimerização e os valores de condutividade do polímero Ppy para os diferentes agentes dopantes adicionais. Os resultados são apresentadas na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 - Condutividade do pó de Ppy sintetizado com FeCl_3 em função do tempo de polimerização e em função da adição de um agente dopante opcional. Condições experimentais: temperatura 0 - 5°C , concentração de uréia = 3g/L, [APTS/Py] = 0,2 e [NDS/Py] = 0,2. Pastilha.

Condutividade (S/cm)				
Tempo de polimerização (min.)	Sem dopante Adicional	Uréia	NDS	APTS
60	$4,2 \times 10^{-2}$	$6,1 \times 10^{-4}$	1,5	1,0
60	$2,2 \times 10^{-2}$	$5,4 \times 10^{-3}$	2,0	$9,5 \times 10^{-1}$
60	$2,3 \times 10^{-2}$	$8,2 \times 10^{-3}$	1,5	$9,3 \times 10^{-1}$
120	$2,3 \times 10^{-2}$	$8,6 \times 10^{-3}$	2,2	$3,4 \times 10^{-1}$
120	$2,6 \times 10^{-2}$	$7,3 \times 10^{-3}$	4,2	$7,8 \times 10^{-1}$
120	$3,1 \times 10^{-2}$	$8,4 \times 10^{-3}$	2,1	$8,9 \times 10^{-1}$
120	$2,9 \times 10^{-2}$	$1,5 \times 10^{-3}$	2,2	$8,9 \times 10^{-1}$

Na Tabela 4.7 são apresentados os valores de condutividade do filme de Ppy sobre o PC em função do tempo de polimerização.

Tabela 4.7- Condutividades do filme de Ppy sobre polipropileno em função do tempo de polimerização. Condições de síntese: temperatura de 0- 5°C, sem dopante adicional

Amostra	Tempo reacional (min)	Condutividade (S/cm)
1	60	$2,1 \times 10^{-3}$
2	60	$1,5 \times 10^{-3}$
3	60	$1,4 \times 10^{-3}$
4	120	$1,6 \times 10^{-3}$
5	120	$2,1 \times 10^{-3}$
6	120	$1,1 \times 10^{-3}$
7	360	$2,2 \times 10^{-3}$
8	360	$1,1 \times 10^{-3}$
9	360	$2,1 \times 10^{-3}$

O comportamento da condutividade em função do tempo de polimerização mostra-se invariável tanto para o pó como para o compósito. Estes resultados estão de acordo com Planche *et al.* [40] que concluíram que a condutividade permanece constante entre 1 e 6 horas de reação.

Estes resultados se opõem aqueles apresentados por Machida [9] que verificou uma diminuição da condutividade com o tempo de síntese a partir de 1 hora e atribui a esta diminuição ao menor potencial de oxidação do meio. Gottesfeld *et al.* [109], ao contrário, registraram uma diminuição na resistência superficial com o tempo de polimerização ($780 \Omega / \square$ para 0,5 horas e $170 \Omega / \square$ para 4,0 horas de síntese). Segundo eles os filmes obtidos num tempo maior de polimerização apresentam duas camadas de Ppy: uma camada básica mais compacta em torno de $0,7 \mu\text{m}$ e outra mais externa de $0,5 \mu\text{m}$ com morfologia semelhante a colunas.

Pode-se observar a partir dos resultados discutidos na literatura que a influência do tempo de polimerização nos valores de condutividade do polímero são divergentes entre os autores especializados no assunto.

A influência da temperatura do meio reacional, sobre a condutividade do polipirrol obtido, tem sido largamente relatada na literatura. De acordo com alguns trabalhos [35,38,39,40], os resultados apresentados na Tabela 4.8 confirmam a influência favorável de uma diminuição da temperatura de polimerização sobre a condutividade do polímero obtido.

Tabela 4.8- Condutividades do pó de Ppy sintetizado com APTS ou NDS como agentes dopantes opcionais na relação molar dopante/pirrol de 0,2.

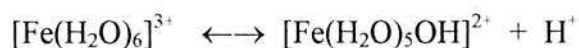
Condutividade (S/cm)		
Amostra	Ambiente	0-5 °C
APTS	$3,3 \times 10^{-2}$	$9,3 \times 10^{-1}$
APTS	$1,5 \times 10^{-2}$	$8,9 \times 10^{-1}$
NDS	$3,5 \times 10^{-1}$	4,2
NDS	$7,8 \times 10^{-2}$	2,2

Uma vez que em $\text{pH} < 1$ existe a probabilidade de formação e incorporação no polímero da 2,5-bis (2-pirrolil) pirrolidona (BPP), resultando na formação indesejável de pontes saturadas entre domínios policonjugados e consequentemente, tendo-se uma baixa condutividade, Rapi *et al.* [37] sugeriram adição de uréia na reação como um tampão.

Ao contrário do que foi apresentado por Rapi *et al.* [37], nós observamos um decréscimo na condutividade do polímero quando utilizamos uréia no meio reacional, comparado ao Ppy sintetizado somente com cloreto férrico.

Na realidade os maiores valores de condutividade das amostras foram obtidos através do pó do polímero sintetizado com APTS ou NDS como dopante adicional, resultados estes coerentes com os de alguns autores [29,38,40]. Foi relatado [38] que a adição de tais ácidos aromáticos aumenta a velocidade da reação, e que a incorporação de íons sulfonato ao polímero obtido [53] favorece o aumento da sua condutividade.

A diferença na velocidade de reação para diferentes dopantes pode ser explicada da seguinte maneira. Uma vez que o pirrol é uma base fraca, ele aproximar-se-á mais rapidamente do Fe(III) hidratado na solução, se a reação de hidrólise do ferro



for deslocada para a esquerda, o que poderá ocorrer num meio de pH suficientemente baixo. Se contudo o Fe(III) está presente na solução com ligantes altamente coordenados ou em meio de pH elevado (onde a hidrólise do ferro pode deslocar-se para a direita) a velocidade da reação de polimerização será lenta. Isto poderá ocorrer porque o pirrol não pode aproximar-se facilmente do ferro, portanto, inibindo o processo de transferência de elétrons e tornando lenta a oxidação do pirrol. Dopantes que coordenam o ferro também tornarão a reação mais lenta pelos mesmos motivos.

Valores superiores de condutividade à baixas temperaturas se devem a uma melhor dopagem, a um alto grau de conjugação e a presença de menos defeitos nas cadeias poliméricas [68], uma vez que, conforme propõe Gospodinova *et al.* [115], a hidrólise das ligações carbono-nitrogênio imina, que é bastante significativa em valores de pH maiores que 4 e menores que 1,5, acarreta uma diminuição do peso molecular do polímero e até mesmo no rendimento da polimerização.

Como a reação de polimerização é exotérmica enquanto a hidrólise é endotérmica, a velocidade de hidrólise diminuirá substancialmente com a diminuição da temperatura reacional, resultando polímeros com pesos moleculares mais altos e consequentemente menos defeitos correspondentes aos finais de cadeia. Portanto, a diminuição da temperatura reacional resulta num aumento da condutividade do material, conforme demonstram nossos resultados.

4.2.2 Condutividade Elétrica dos compósitos PC-PCE

As medidas foram feitas nos compósitos PC-PCE obtidos a partir dos diferentes substratos poliméricos, utilizando-se cloreto férrico como agente oxidante ($[Fe]/[Py] = 2.3$) e baixas temperaturas de polimerização ($0 - 5^{\circ}C$). Os resultados são apresentados na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Condutividade do filme de Ppy sobre diferentes polímeros convencionais (PP, PEAD, PS, ABS e PVC) com a utilização ou não de um dopante adicional. $[Fe]/[Py] = 2,3$; $T = 0 - 5^{\circ}C$.

Amostra	Substrato polimérico	Dopagem adicional	Condutividade (S/cm)
1	PP	sem dopagem adicional	1.3×10^{-3}
2	PEAD	sem dopagem adicional	1.4×10^{-3}
3	PS	sem dopagem adicional	1.3×10^{-3}
4	ABS	sem dopagem adicional	1.3×10^{-3}
5	PVC	sem dopagem adicional	1.5×10^{-3}
6	PP	uréia 0.19 M	9.0×10^{-4}
7	PEAD	uréia 0.19 M	7.0×10^{-4}
8	PS	uréia 0.19 M	6.1×10^{-4}
9	ABS	uréia 0.19 M	1.1×10^{-3}
10	PVC	uréia 0.19 M	1.0×10^{-3}
11	PP	APTS 0.03 M	6.8×10^{-3}
12	PEAD	APTS 0.03 M	3.3×10^{-3}
13	PS	APTS 0.03 M	4.2×10^{-3}
14	ABS	APTS 0.03 M	6.8×10^{-3}
15	PVC	APTS 0.03 M	4.2×10^{-3}
16	PP	NDS 0.002 M	4.7×10^{-3}
17	PEAD	NDS 0.002 M	2.6×10^{-2}
18	PS	NDS 0.002 M	6.7×10^{-3}
19	ABS	NDS 0.002 M	8.9×10^{-3}
20	PVC	NDS 0.002 M	5.0×10^{-3}

Não foi observada diferença significativa nas medidas de condutividade em relação ao substrato utilizado, e nem tempos mais longos de pré-condicionamento do PC alteraram os resultados de condutividade do compósito. Da mesma maneira que nos resultados obtidos para o Ppy em pó, de os compósitos sintetizados na presença de compostos orgânicos aromáticos sulfonados apresentaram valores de condutividade superiores em relação aos demais.

Os filmes apresentaram em média uma condutividade de 10^{-3} S/cm, valores estes próximos aos obtidos por Genies [69] e Novak [78], e se mostraram promissores para uma metalização dos compósitos.

Deve-se salientar que estes valores de condutividade são inferiores aos obtidos para as amostras de Ppy em pó, possivelmente em razão da necessidade de compactação do pó para efetuar esta medida.

Com base nos resultados preliminares obtidos nos diversos ensaios de polimerização, pode-se concluir que o rendimento cresce diretamente com o tempo de reação até completar 2 horas. A partir deste tempo o rendimento aparente, para produção de polímero na forma de pó, não apresentou alterações significativas. Entretanto tempos maiores que este são desejáveis para obtenção de filmes mais espessos de Ppy durante a formação do compósito. Por outro lado, o comportamento da condutividade em função do tempo mostrou-se invariável entre 1 h e 6 h de reação.

Ainda com relação ao rendimento, observou-se que o mesmo é sensível aos valores da relação molar [Fe]/ [Py] inferiores a estequiometria da reação (2,25) e a adição de agentes dopantes. Valores superiores de rendimento foram obtidos quando a relação molar [Fe]/ [Py] foi maior que 2,3. No entanto estes valores decresceram quando se fez uso de dopantes adicionais do tipo NDS e APTS.

Quanto aos valores de condutividade, resultados melhores foram observados em reações conduzidas à baixas temperaturas e com adição de agentes dopantes adicionais como APTS ou NDS. Considerando-se que nosso objetivo, em função do processo de metalização era obter valores maiores de condutividade, operamos nesta condição apesar do rendimento inferior.

4.2.3 Ensaios Eletroquímicos

O voltamograma cíclico para um filme de Ppy, sintetizado com FeCl_3 , em uma solução de 1M de LiClO_4 a 100 mV/s é apresentado na figura 4.6.

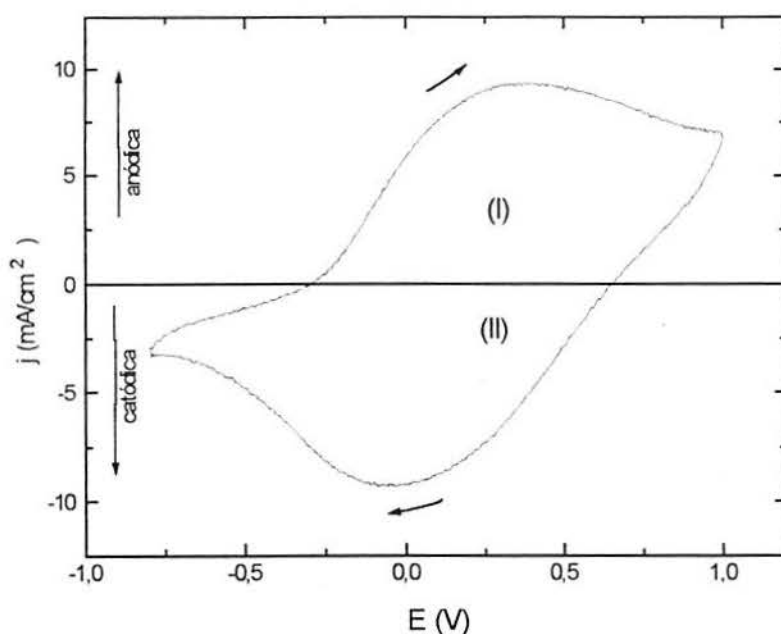


Figura 4.6 - Voltamograma do Ppy, sintetizado com Cloreto Férrico sem adição de dopante adicional, em solução aquosa de LiClO_4 1M. Substrato : Pt. Velocidade de varredura : 100mV/s.

Na figura 4.6 observa-se que o pico anódico é levemente mais largo que o pico catódico. As cargas de oxidação e redução em cada ciclo são praticamente equivalentes e independentes da velocidade de varredura. Os valores obtidos para a carga anódica (área I) e a carga catódica (área II) são 77 mC/cm^2 e -73 mC/cm^2 , respectivamente.

Uma vez que, de uma maneira geral o processo de dopagem do Ppy revela complicações da corrente capacitiva em voltamogramas cíclicos [83], a reversibilidade não pode ser definida pela equação de Nernst. Por conseguinte a reversibilidade destes polímeros pode somente ser estimada pela medida da relação i_p^a / i_p^c . Os valores obtidos de i_p^a e i_p^c são (em módulo) respectivamente, 9,34 mA e 9,30 mA, o que resulta numa relação unitária que indica para a reversibilidade.

Conclui-se portanto que o voltamograma obtido no experimento não é simétrico mas quase-reversível, coerente com resultados obtidos por outros autores [83, 118,119].

A figura 4.7 mostra o voltamograma de um eletrodo de platina não recoberto pelo filme polimérico em uma solução aquosa de LiClO_4 1M submetida as mesmas condições de análise das amostras de Ppy.

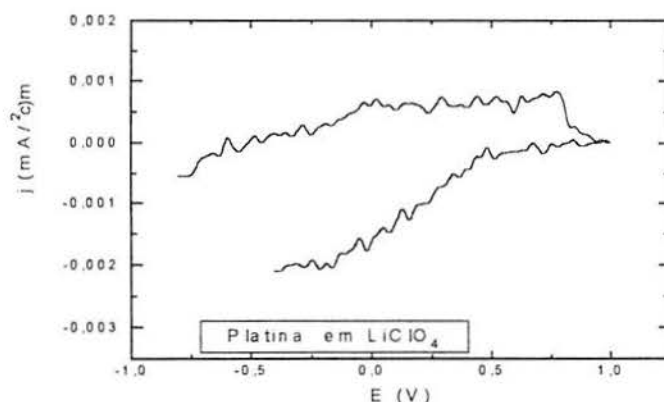


Figura 4.7-Voltamograma da platina em solução aquosa de LiClO_4 1M . Velocidade de varredura : 100mV/s.

Nota-se que os valores de corrente observados sobre a platina sozinha neste meio e na faixa de potencial aplicada são extremamente baixos e podem ser desprezados.

A partir dos ensaios de voltametria cíclica ficou evidente que o polímero sintetizado pode ser eletroquimicamente ciclado entre seus estados oxidado e reduzido sem modificar suas propriedades, podendo portanto ser usado em dispositivos e processos eletroquímicos.

4.2.4 Análises por Espectroscopia Infra-Vermelho

A caracterização através da espectroscopia de infra-vermelho permitiu uma análise qualitativa dos grupos químicos presentes no polímero condutor. Foram realizados espectros para as diferentes sínteses reacionais com objetivo de verificar possíveis diferenças presentes nos polímeros sintetizados com ou sem dopantes adicionais, uma vez que os mesmos apresentam diferenças nos valores de condutividade.

Nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11 são apresentados espectros de I.V. do Ppy (na forma de pó) sintetizados com FeCl_3 sem adição de dopante adicional, com Uréia, com NDS e APTS, respectivamente. Não há diferenças entre os espectros do Ppy sintetizados com ou sem a adição de um dopante adicional nas concentrações estudadas, indicando produtos com a mesma “espinha orgânica dorsal”.

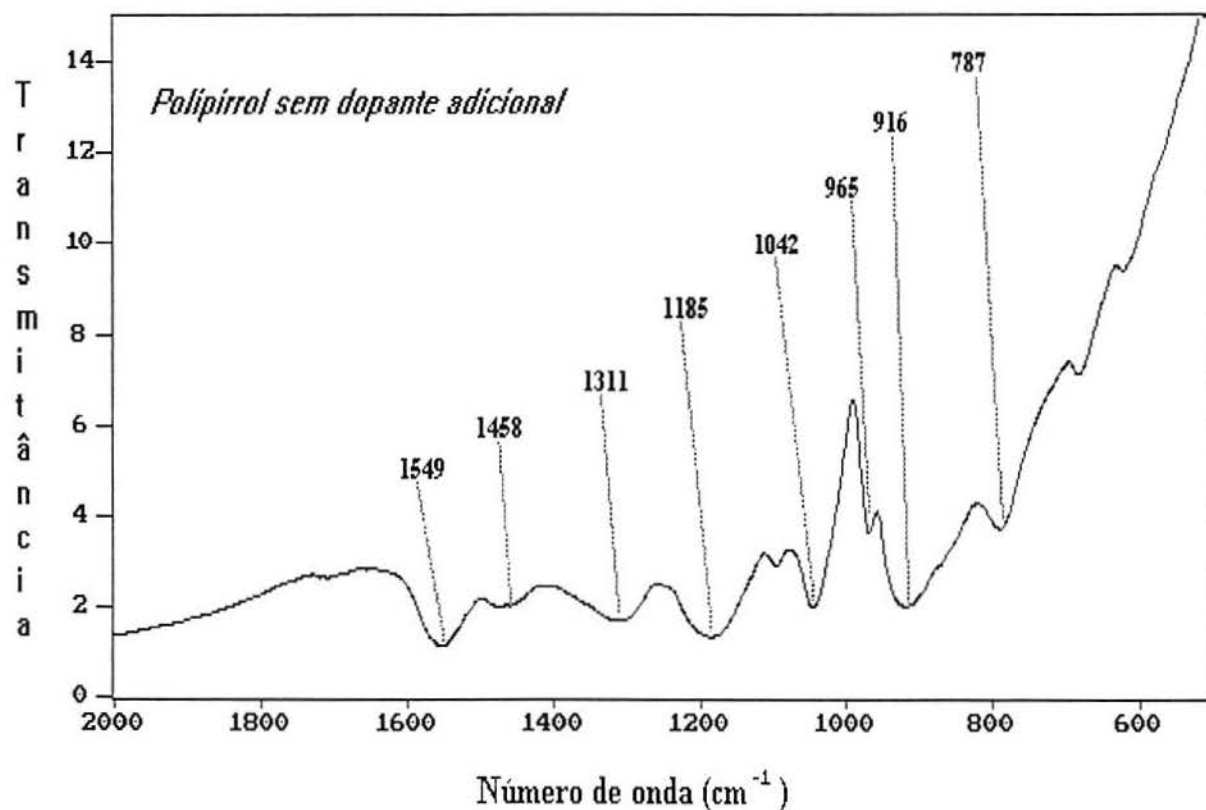


Figura 4.8 -Espectro I.V. do Ppy (na forma de pó) sintetizado quimicamente com cloreto férrico e sem dopante adicional

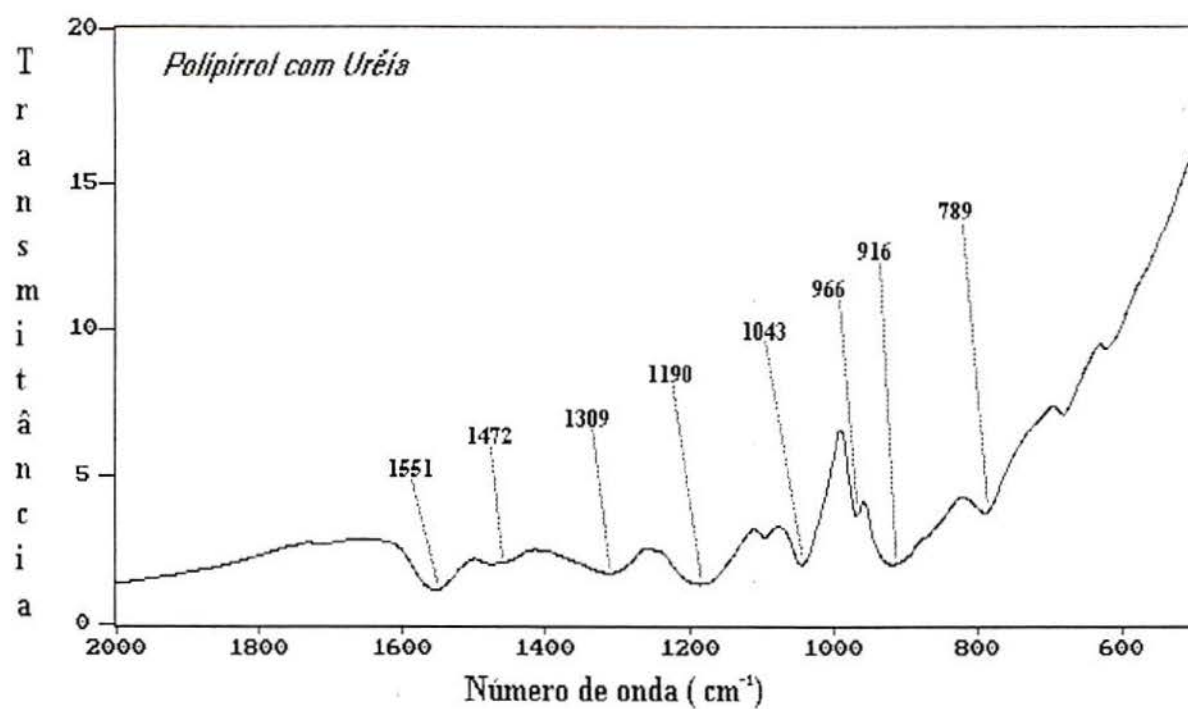


Fig 4.9 - Espectro I.V. do Ppy (na forma de pó) sintetizado quimicamente com cloreto férrico e uréia.

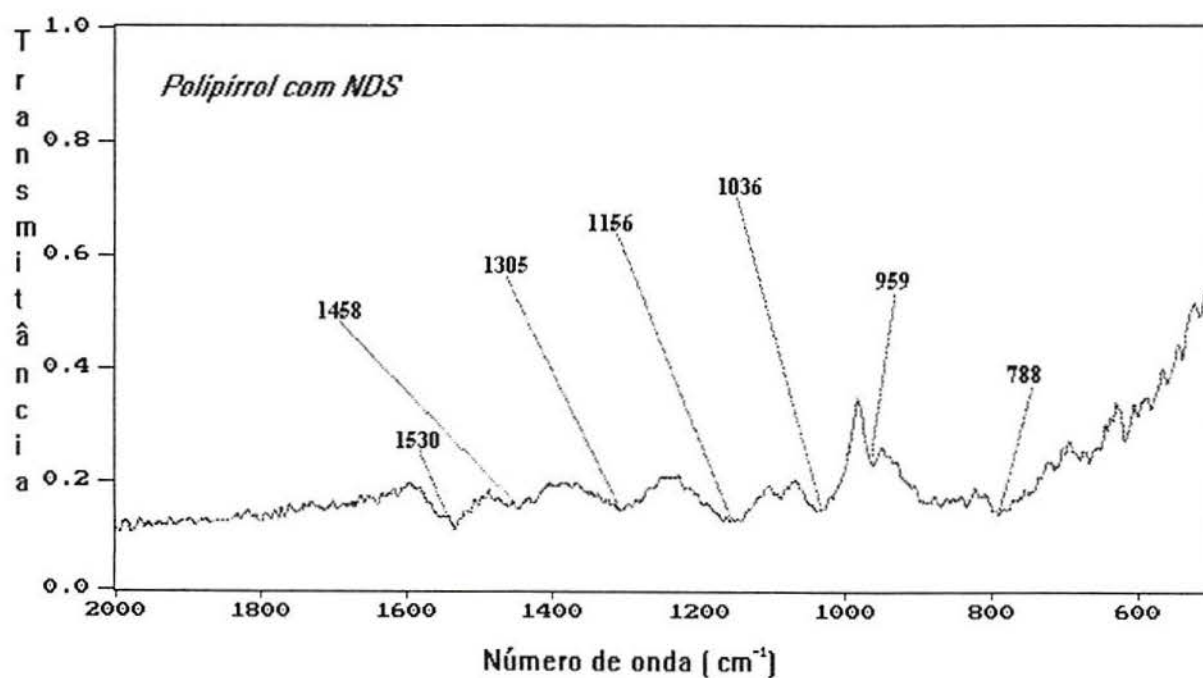


Figura 4.10 - Espectro I.V. do Ppy (na forma de pó) sintetizado quimicamente com cloreto férrico e NDS como dopante adicional.

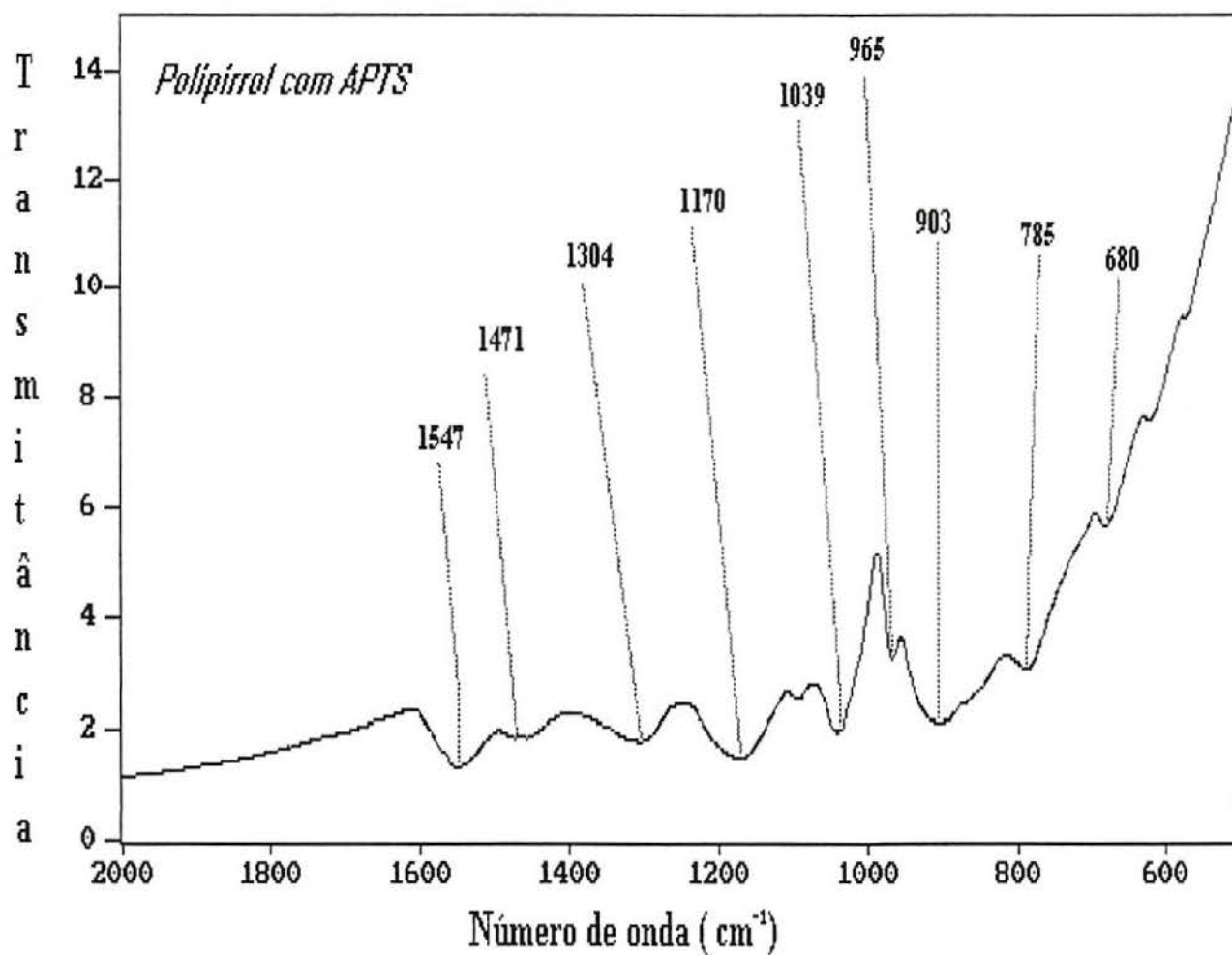


Figura 4.11 - Espectro I.V. do Ppy (na forma de pó) sintetizado quimicamente com cloreto férrico e APTS como dopante adicional.

Nota-se que os picos obtidos experimentalmente nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10, 4.11, 4.12, 4.13 aparecem próximos aos números de onda estabelecidos 1550, 1470, 1317, 1190, 1045 e 926 cm^{-1} e coincidem com os picos característicos do Ppy descritos na literatura [13,70].

As bandas fracas em $967\text{-}965\text{ cm}^{-1}$ e médias $796\text{-}785\text{ cm}^{-1}$ são devido as vibrações da ligação C—H fora do plano, enquanto as bandas fortes em torno de 1540 cm^{-1} são características do estiramento da ligação C = C do ciclo do pirrol.

Em torno de 1040 cm^{-1} as bandas fortes e estreitas são atribuídas a deformação da ligação N—H.

Como pode ser observado o espectro da Figura 4.12 apresenta uma banda entre 1700 e 1750 cm^{-1} indicando a presença de pirrolidinona (C=O) no polímero resultante. Este grupamento é responsável pela terminação da cadeia polimérica, portanto, conforme esperado, esta e outras amostras cujos espectros de I. V. indicaram a presença da carbonila apresentaram valores de condutividade levemente inferior àquelas cujo espectro não apresentou este defeito de síntese

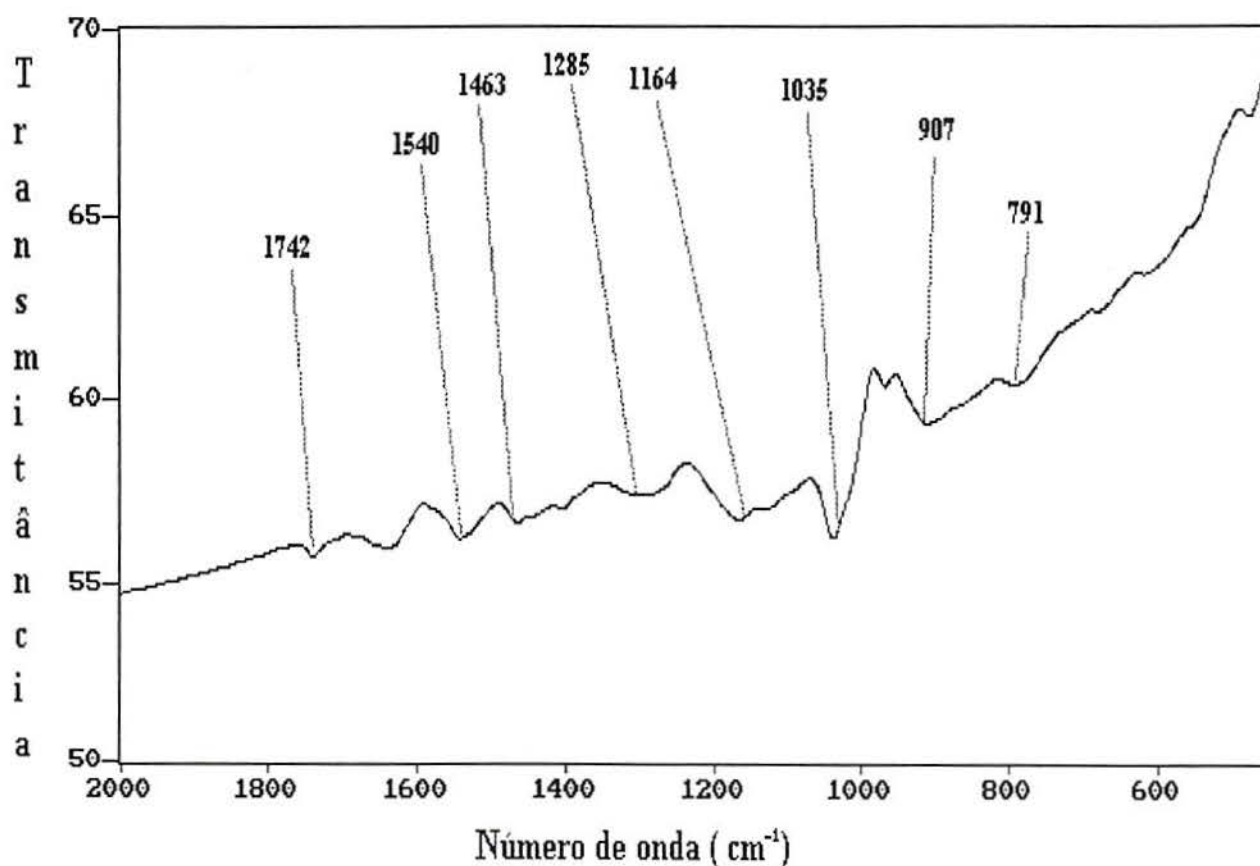


Figura 4.12- Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente com cloreto férrico e uréia.

Na Figura 4.13 é apresentado o espectro do Ppy sintetizado com sulfato férrico amoniacal como agente oxidante. Observa-se que não há diferenças marcantes entre os espectros do Ppy sintetizados com cloreto férrico apresentados nas Figuras 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11. Entretanto, neste espectro fica evidente a presença do grupamento C=O na região entre 1700 e 1750 cm^{-1} .

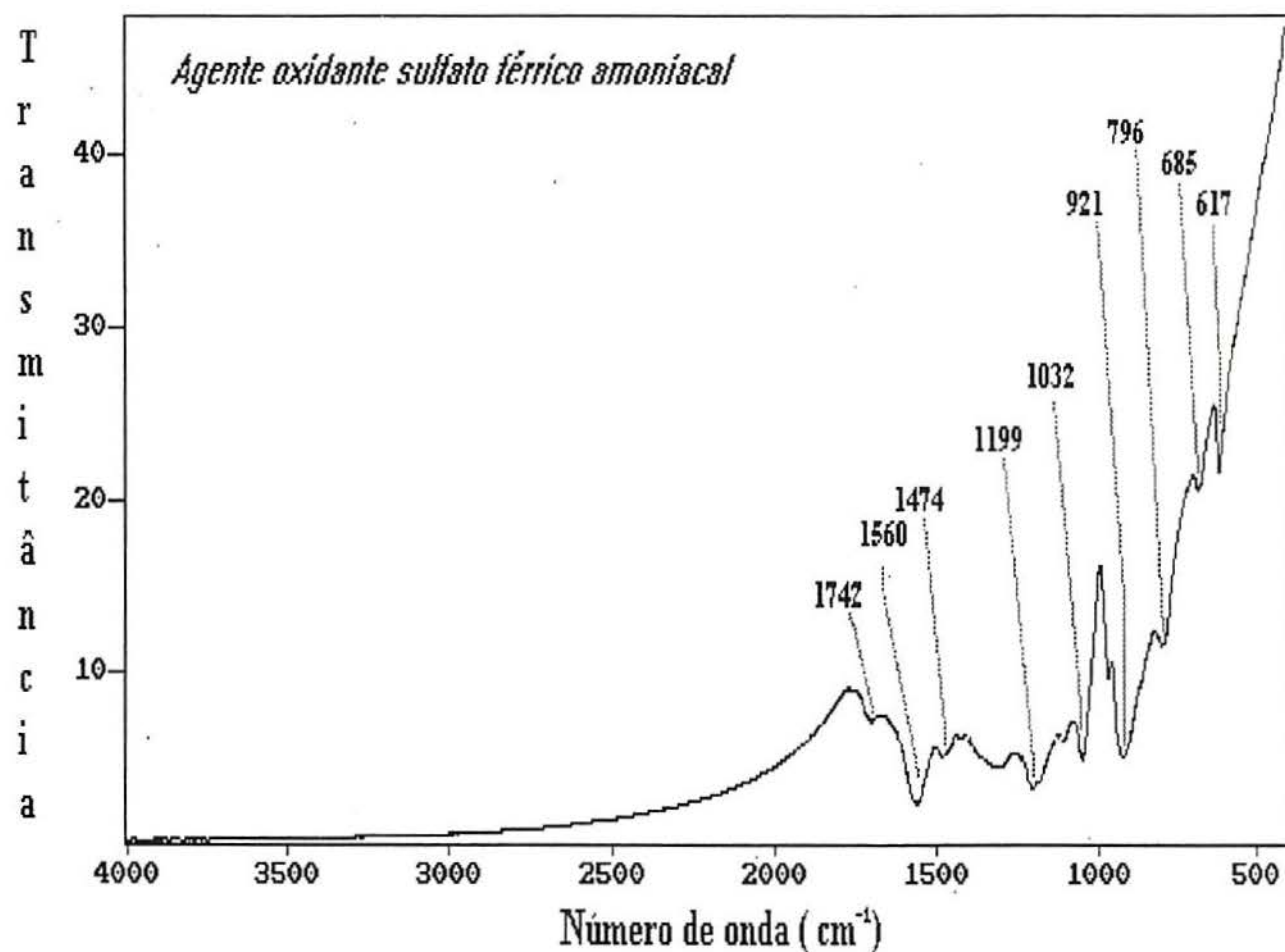


Figura 4.13 -Espectro I.V. do Ppy sintetizado quimicamente em H_2O com sulfato férrico amoniacal.

As bandas do ânion cloreto não são visíveis, nos espectros. Também a banda de absorção na faixa de 3500-3100 cm^{-1} , atribuída ao estiramento NH , não é visível em todos os espectros.

Os espectros apresentam uma banda forte e extensa na região de 4000-2000 cm^{-1} , a qual é provavelmente a cauda de uma banda de absorção eletrônica devido a alta concentração destes grupamentos na amostra. Uma cauda de absorção I.V. de similar natureza tem sido descritas em sínteses químicas [13,55,56,57,74;57], bem como em sínteses eletroquímicas[13,60] de polipirrol.

O espectro de um Ppy neutro, obtido após tratamento do pó com uma solução de hidróxido de sódio 1 M, é mostrado na Figura 4.14.

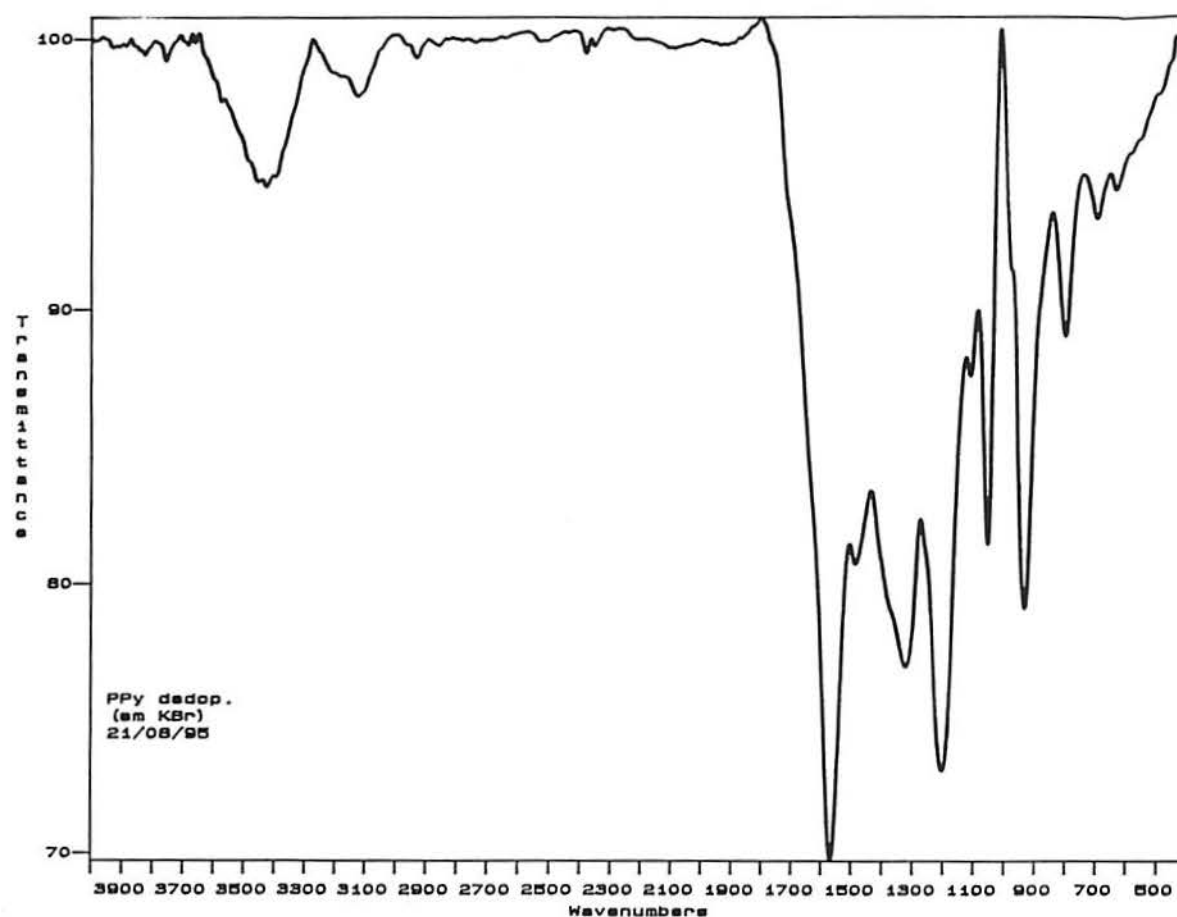


Figura 4.14 - Espectro I.V. do Ppy neutro sintetizado quimicamente em H_2O com Cloreto férrico e tratado com uma solução de hidróxido de sódio.

Conforme relatado por Street *et al.*[60] a banda atribuída ao estiramento NH está presente na faixa 3420-3080 cm^{-1} juntamente com as bandas entre 2920-2820 cm^{-1} provavelmente atribuídas ao estiramento C —H. Na região abaixo de 1800 cm^{-1} o espectro do polímero neutro é similar aos espectros apresentados anteriormente.

Em resumo, baseado na comparação dos espectros de I.V., pode-se afirmar que nosso polímero tem aproximadamente as mesmas características aos encontrados na literatura. A estrutura orgânica é idêntica e consiste em sua maioria de unidades de pirrol inalteradas. Entretanto, os polímeros obtidos, apesar de apresentar grupos químicos e espinha orgânica dorsal semelhantes, podem diferir (dos apresentados na literatura e até mesmo entre eles) no comprimento da cadeia, uma vez que há diferenças nos valores de condutividade.

Foram feitas análises de I.V. para os substratos de PE e PP antes e após o tratamento com a solução condicionadora com objetivo de verificar o efeito do tratamento com $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Entretanto, não foram observados picos característicos os quais são esperados para grupamentos sulfônicos (em torno de 1200 cm^{-1} para o estiramento assimétrico e 1050 cm^{-1} para o estiramento simétrico do $\text{—SO}_3\text{H}$ (SO_3^-)), apenas a intensidade na transmitância foi menor para substratos tratados uma vez que os mesmos tornaram-se mais opacos.

4.2.5 Morfologia do Compósito Ppy/PC

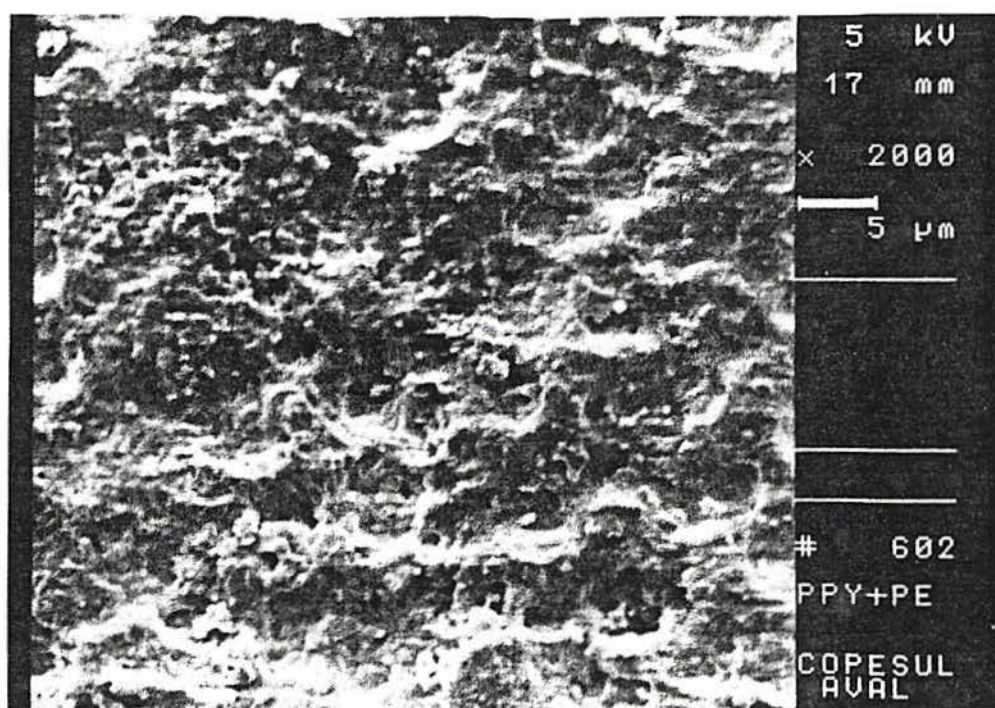
A técnica de MEV foi utilizada na caracterização da morfologia dos filmes de Ppy sintetizados quimicamente com cloreto férrico na relação molar $[\text{Fe}]/[\text{Py}] = 2.33$ em presença de uréia 0,19 M, uma vez que ela determina a facilidade ou dificuldade do transporte de íons no polímero.

Na fotografia 4.1 podemos observar o filme de Ppy sobre um substrato de PE. Nota-se que os compósitos de polipirrol apresentam uma morfologia finamente granular, similar a apresentada para o compósito PEO- FeCl_3 na figura 2.15 (c). Wang et al [81] também obtiveram este tipo de morfologia para uma blenda de PS/Ppy.

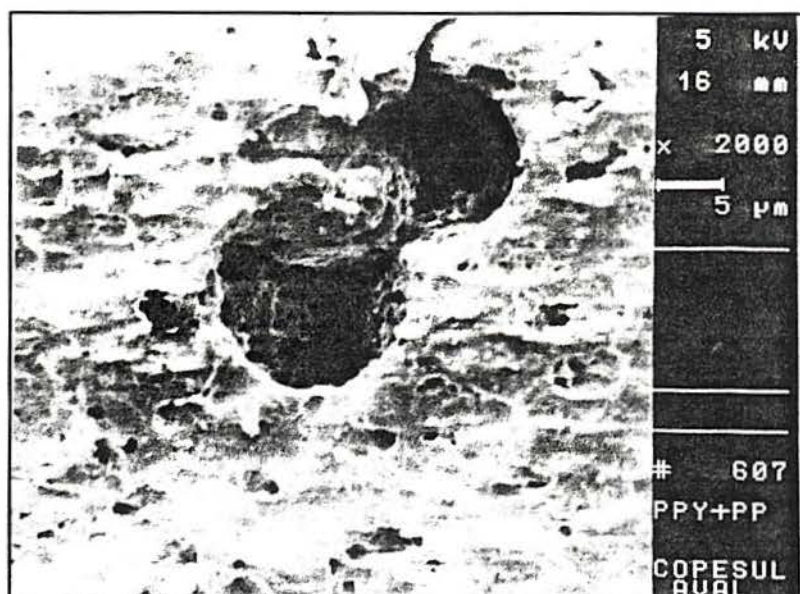
A fotografia 4.2 mostra a superfície do Ppy sobre um substrato de polipropileno, enquanto a fotografia 4.3 apresenta a morfologia somente do substrato de PP. A morfologia dos filmes é similar, entretanto o filme de Ppy/PE apresenta a superfície mais uniforme quando comparado ao compósito Ppy/PP.

A vista superior do compósito Ppy/PP parcialmente cobreado, pode ser observada na fotografia 4.4 (MEV) e 4.5 (microscópio óptico). Na foto 4.5 observa-se que tanto o filme de Ppy, como a camada de cobre seguem perfeitamente as irregularidades da superfície do substrato.

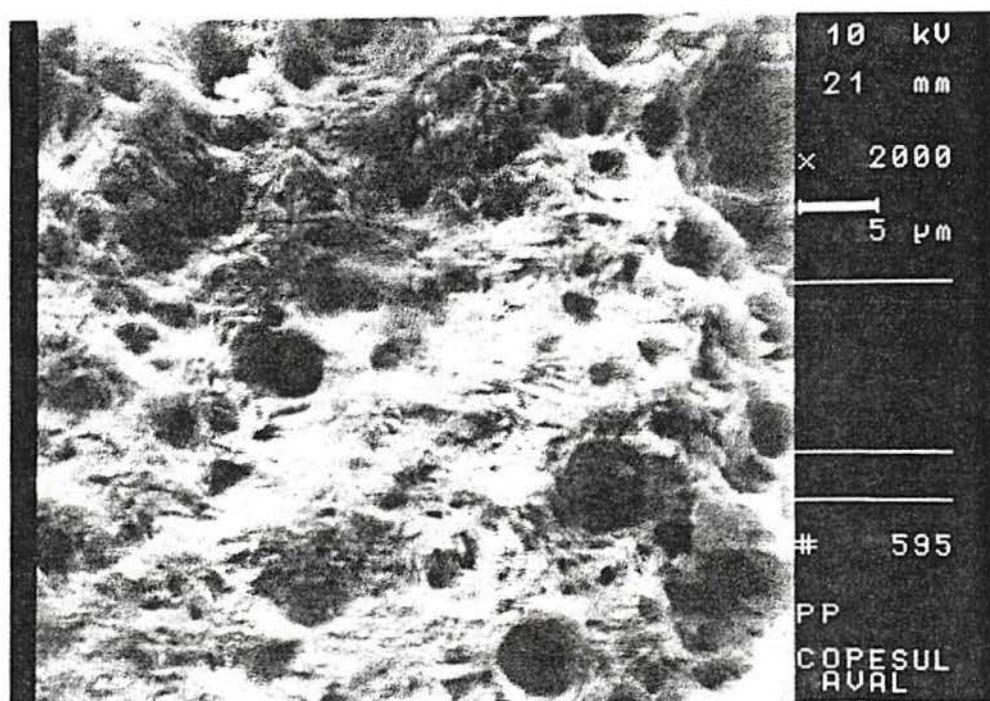
Análises MEV de filmes de Ppy-Cl mostraram que o mesmo não é poroso. Acredita-se que este contra-íon, com alta eletronegatividade, dirige para a formação de filmes densos e homogêneos conforme assinalado na literatura[2].



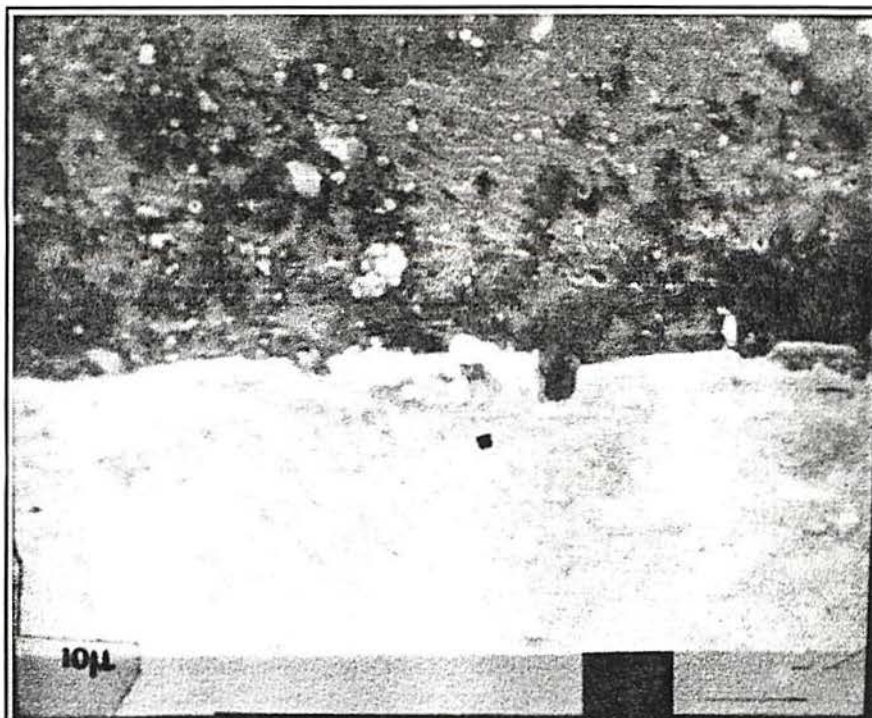
Fotografia 4.1 - Micrografia eletrônica de varredura do compósito Ppy/PE (aumento 2000 vezes).



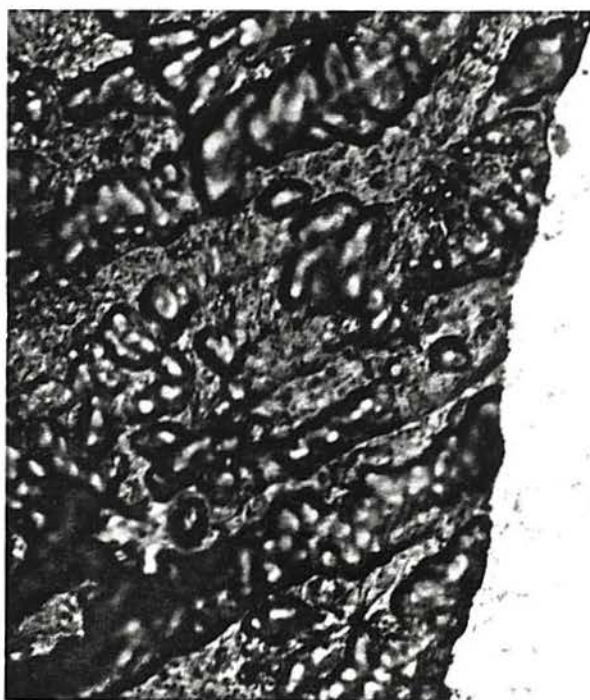
Fotografia 4.2 - Micrografia eletrônica de varredura do composto Ppy/PP (aumento 2000 vezes).



Fotografia 4.3 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de uma placa de PP injetado (aumento 2000 vezes).



Fotografia 4.4 - Micrografia eletrônica de varredura do limite compósito Ppy/PP (parte inferior) e PP puro (parte superior)



Fotografia 4.5 - Compósito Ppy/PP parcialmente metalizado observado através do microscópio óptico (PP-Ppy à esquerda e PP-Ppy-Cu à direita).

4.3 Metalização do compósito Ppy/PC

Uma vez convertido o substrato plástico em condutor, através da formação do compósito Ppy-PC, a metalização consistiu em depositar por eletrólise um metal, utilizando este compósito como cátodo.

Primeiramente, escolheu-se como metal a ser depositado o níquel, em função do seu alto poder de cobertura, e numa segunda etapa, o cobre [116]. Entretanto com o níquel conseguiu-se, aplicando altas tensões e com ligeiro comprometimento do substrato plástico, um único depósito, istoé, não houve reprodutibilidade nos demais testes.

A escolha do cobre deve-se a sua alta condutividade e a facilidade com que se deposita à temperatura ambiente. Obtendo-se uma primeira camada de cobre depositada sobre o polímero convencional, este pode ser tratado como um “metal” em deposições subsequentes.

Testes de metalização foram realizados em compósitos sintetizados com cloreto férrico na relação molar $[Fe]/[Py] = 0.98$ e 2.33 na presença ou não de dopantes adicionais com a temperatura entre $0-5^{\circ}C$ e um tempo reacional de 2 horas.

Em relação aos banhos eletrolíticos, foram testados duas composições: uma com baixa concentração em sais de cobre ($0,01 \text{ mol/l}$) [69] e outro comercial de $0,074 \text{ mol/l}$ em solução de H_2SO_4 . Com os banhos de baixa concentração não foi obtido nenhum depósito metálico sobre o compósito Ppy-PC. O mesmo resultado foi obtido para banhos para eletrodeposição comercial de cobre sem ácido sulfúrico. Apesar da literatura citar que banhos ácidos podem causar a dissolução do filme condutor antes do mesmo ser recoberto pelo depósito[116], obteve-se filmes metálicos eletrodepositados sobre o compósito PCE-PC somente em soluções ácidas.

Todos os compósitos obtidos nas diversas relações molares e com adição ou não de dopantes tiveram sua superfície totalmente ou parcialmente recoberta por uma camada de cobre. Conseguiu-se depositar cobre mesmo utilizando filmes de Ppy com resistência superficial de $3K\Omega$, porém o aspecto do depósito não é satisfatório e a superfície não fica toda coberta.

Compósitos cujo o valor de resistência do filme de Ppy é menor (aqueles dopados com APTS ou NDS), apresentaram um melhor desempenho durante o processo de metalização. Segundo Geniés [69], para realizar este depósito metálico em boas condições,

é preferível que a camada de PCE depositada previamente apresente um valor de condutividade elétrica de 10^{-3} à 10 S/cm.

Para deposição eletrolítica é necessário operar dentro de uma zona de potencial onde o polímero condutor permaneça condutor e não passe para o estado isolante[69]. Considerando-se compósitos onde o filme de Ppy apresenta maiores valores de condutividade, as melhores condições de síntese para metalização foram escolhidas em função da densidade de corrente (ou do potencial aplicado) e do tempo de aplicação a partir da observação do depósito de cobre formado em uma série de ensaios obtidos através da aplicação de duas técnicas literárias.

Segundo alguns autores a densidade de corrente ideal a ser aplicada numa deposição de cobre ácido sobre PC pelo método convencional fica na faixa de 30 a 50 mA/cm² por alguns minutos [107]. Numa deposição utilizando o polipirrol, Armes et al.[109] mantiveram o compósito imerso no banho eletrolítico submetido a uma densidade de corrente em torno de 35 mA/cm² durante um tempo de 2 horas.

Por outro lado Geniés [69] recomenda a aplicação de uma tensão de 2 a 4 V com uma densidade de corrente de 0,2 à 3 mA/cm² durante 30 à 45 minutos, após uma etapa que consiste na aplicação de uma tensão alta (10 à 40 V) apenas com a extremidade do compósito imerso no eletrólito.

Como descrito por Armes et al. [109], observou-se que o depósito inicia junto ao fio de cobre estendendo-se para toda a superfície do compósito. Igualmente na técnica sugerida por Geniés [69], a propagação do depósito se dá, inicialmente pela extremidade cobreada.

Alguns dos resultados obtidos pelas duas técnicas são descritos na tabela 4.10, utilizando banho comercial de cobre ácido e mergulhando na solução inclusive o fio de cobre utilizado para contato.

Tabela 4.10 - Testes do depósito metálico sobre o compósito Ppy/PC em função da densidade de corrente (j) e do tempo (t) com verificação da aderência segundo a norma ABNT P-MB-985 (Gr).

Substrato	j(mA/cm ²)	Eficiência catódica (%)	tempo (min)	Aderência Gr	Aparência Visual
ABS**	35	---	20	Gr0	Aspecto Brilhante e uniforme
ABS	35	87	30	Gr4	Aspecto Brilhante e uniforme
PP	30	----	30	Gr4	Aspecto Brilhante e uniforme
PP	80	----	25	Gr4	Opaco e irregular
PP	2.5	98	30	Gr1*	Levemente brilhante e estriado***
PP	3	99	30	Gr4	Opaco e uniforme
PEAD	5	98	30	Gr2*	Levemente brilhante e estriado***
PEAD	15	87	30	Gr0*	Levemente brilhante
PEAD	34.9	82	45	Gr4	Brilhante
PEAD	42	78	40	Gr4	Brilhante
PVC	2	39	40min	Gr4	Opaco e estriado***
PVC	15	-----	40 min	Gr4	Opaco
PS	5	----	30 min	Gr4	Opaco

* Não houve reprodutibilidade nos testes.

**ABS metalizado segundo método convencional para verificação da qualidade do banho eletrolítico.

***O aspecto estriado se deve a imersão parcial do substrato no banho.

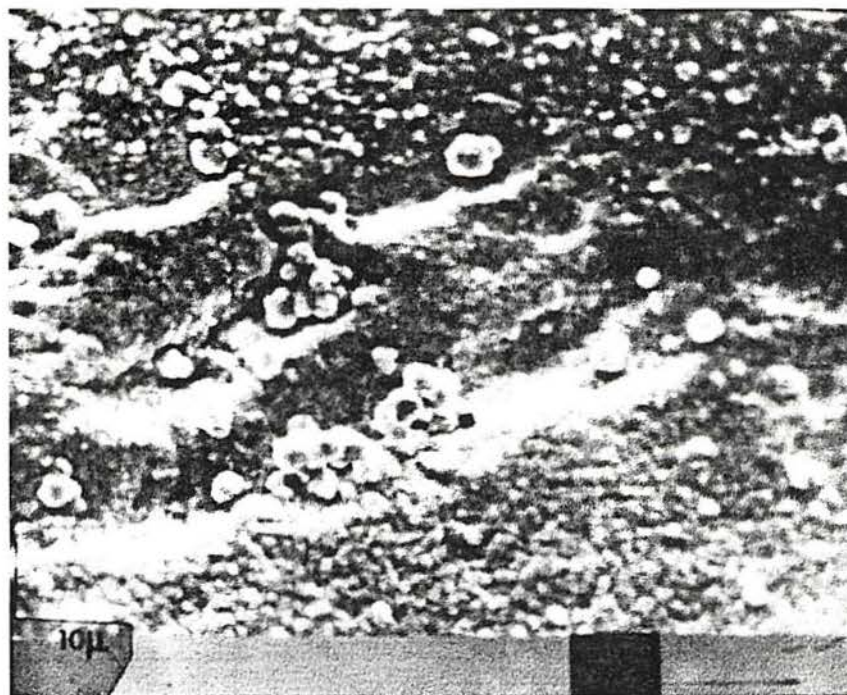
Constata-se que os resultados obtidos nos ensaios de aderência para as diversas densidades de corrente aplicadas, exibiram amostras com 65% de área do depósito metálico destacado. Estes resultados repetiram-se para todos substratos poliméricos.. Alguns compósitos de Ppy-PEAD ou Ppy-PP que exibiram em torno de 5 à 15% da área quadriculada destacada (Gr1 ou Gr2) apresentaram o aspecto visual do depósito comprometido com estrias.

As densidades de corrente na faixa de 35 mA/cm² conduzem o cobre a depositar-se adequadamente sobre a superfície do polipirrol na forma de um filme contínuo e de aspecto visual excelente, apenas a característica de aderência do filme metálico ao substrato é inferior ao do metal depositado conforme o método convencional.

Em altas densidades de corrente ($j \sim 80$ mA/cm²) os depósitos apresentaram-se opacos e até mesmo escuros e pulverizados. Situações similares ocorrem para deposições metálicas sobre outros metais com a formação de um filme com estrutura irregular e com tamanho de grão menor [117].

Levando-se em consideração os resultados de aderência verifica-se que o descolamento do filme de cobre se deu por rompimento das ligações na interface Ppy/metál, uma vez que o cobre que estava em contato com o Ppy não apresentou resíduo deste polímero. No trabalho de Armes *et al.*[109], através de um teste de peel strength do cobre eletrodepositado sobre polipirrol também foram observadas deficiências nesta interface.

Na Fotografia 4.6 pode-se observar a morfologia do depósito metálico de cobre sobre o Ppy. Nota-se a estrutura de grãos finos representativa do cobre depositado nos banhos de sulfato de cobre [safra], entretanto o filme metálico não foi uniforme, exibindo falhas (filme de Ppy exposto) na deposição.



Fotografia 4.6 - Micrografia eletrônica de varredura do cobre depositado sobre o compósito Ppy/PP (aumento de 2000vezes).

O teste de choque térmico foi realizado nas amostras onde utilizou-se uma densidade de corrente de 35 mA/cm^2 . Com este teste observou-se a aderência do metal eletrodepositado sobre o compósito mediante uma variação repentina de temperatura. Conforme resultados do teste não observou rachaduras do filme de cobre, mas sim descolamento do mesmo para todas amostras ensaiadas.

Tendo em vista que o teste de adesão através da variação da temperatura ou de um esforço mecânico põe à prova as forças existentes na camada-limite entre o metal e o polipirrol, pode-se afirmar que este último encontra-se bem aderido ao polímero convencional, pois este permanece intacto mesmo após o descolamento do filme metálico. Cabe ainda salientar que as amostras de compósito Ppy /PC foram submetidas ao mesmo teste de verificação da aderência, apresentando grau Gr0 em todos ensaios.

A partir dos resultados apresentados e discutidos neste trabalho verificou-se:

- um filme de Ppy extremamente aderente ao PC.
- a condutividade do Ppy é suficiente para eletrodeposição de cobre.
- a existência de uma fraca interação do tipo adesiva na interface Ppy-Cu após o teste de descolamento do filme.

CONCLUSÃO

Síntese do polipirrol sobre o substrato polimérico:

O polímero convencional ao ser submetido a soluções condicionadoras contendo ácido sulfúrico permite o crescimento de um filme de Ppy extremamente aderente ao substrato polimérico, uma vez que o tratamento confere uma natureza hidrofílica para a superfície do PC.

A síntese de Ppy com uma relação molar Ferro/pirrol de 2,30 proporciona um maior rendimento de produto, sem entretanto exercer influência sobre os valores de condutividade do polímero. Ao contrário, uma baixa temperatura reacional conduz a valores de condutividade mais elevados, sendo mais adequado operar numa faixa de 0-5 °C. Os compósitos sintetizados na presença de compostos orgânicos aromáticos sulfonados apresentaram condutividade superior as duas outras condições.

Os valores de condutividade do Ppy situaram-se entre 0,006 e 2,5 S/cm para o polímero na forma de pó, e em 10^{-3} S/cm para os compósitos, segundo as diferentes condições de síntese empregadas.

A análise do polímero obtido por infra-vermelho mostrou um Ppy com características estruturais quase idênticas às aquelas encontradas na literatura. Nota-se as

bandas de absorção próximas a 1558, 1470, 1317, 1190, 1045 e 926 cm^{-1} característicos do Ppy, presentes nos espectros obtidos experimentalmente.

Os voltamogramas obtidos na técnica de voltametria cíclica apontam para um polímero eletroativo com eletroatividade dentro dos padrões descritos.

Quanto a morfologia verificada através de microscopia eletrônica de varredura, constatou-se ser a mesma do tipo granular. Verificamos tratar-se de filmes bastante delgados, da ordem de 1 μm .

Com a síntese química de Ppy obtêm-se polímeros condutores para o objetivo ao qual nos propusemos, sendo este método economicamente mais conveniente para produção em larga escala.

Metalização do compósito Ppy/PC:

Com relação a etapa de metalização mostrou-se a possibilidade de aplicar as características condutoras do Ppy num processo de eletrodeposição de termoplásticos, ampliando a gama de polímeros convencionais passíveis de serem cobreados (PEAD, PP, PVC, PS e ABS), uma vez que o processo tradicional utiliza somente ABS, de custo elevado em relação aos demais.

Ainda dentro das vantagens atribuídas a este processo alternativo de metalização está a viabilidade ambiental. O polipirrol possui uma toxicidade baixa e sua utilização elimina a etapa poluente de depósito de cobre químico no processo convencional. Igualmente suprime-se a necessidade do emprego de sais metálicos de Pd, Pt, Au, caros e que imprimem ao processo convencional uma complexidade na purificação de efluentes.

O processo proposto neste trabalho necessita, entretanto, de um maior detalhamento para obtenção de uma melhor qualidade do depósito especialmente no aspecto referente a aderência do filme metálico sobre o substrato polimérico, ainda insuficiente para uma possível aplicação em escala industrial.

É possível prever, com um estudo detalhado das soluções eletrolíticas para deposição de cobre, uma viabilização tecnológica para produzir termoplásticos metalizados através do uso de polímeros condutores.

Capítulo 6

Sugestões para trabalhos futuros

- Melhorar a condutividade do polímero condutor, utilizando novos agentes oxidantes tais como perclorato férrico, com objetivo de obter a deposição metálica do cobre sem corrente no Ppy/PC.
- Estudar o mecanismo de polimerização do pirrol em presença de dopantes adicionais do tipo NDS e APTS.
- Estudar processos químicos alternativos de preparação da superfície com adição de ácido p-toluol sulfônico a fim de propiciar uma melhor ancoragem do metal ao substrato.
- Desenvolver formulações específicas de banhos eletrolíticos de cobre para metalização do compósito Ppy/PC visando obter uma melhor aderência do filme metálico.
- Utilizar, conforme proposto na literatura, o uso de correntes pulsantes para deposição de cobre no compósito Ppy/PC.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. SHIRAKAWA, H.; LOUIS, E.J.; MacDIARMID, A.G.; CHIANG, K.; HEEGER, J. : *Journal Of The Chemical Society. D. Chemical Communicatios* (1977), 578.
2. *Encyclopedia of Polymer Science and engineering*, N.Y., John Wiley, 1985.
3. STOWELL J.A.; AMASS A.J.; BEEVERS M.S.; FARREN T.R., *Polymer*, (1989), **30**, 195
4. MELO, C.P.: *Ciência Hoje* (1987), **6**, 38.
5. KANATZIDIS, M.G.: , *Chemical Engineering* (1990), **68**, 36.
6. OTHANI, A.; ABE, M.; HIGUCHI, H.; SHIMIDZU, T.: *Journal Of The Chemical Society. D, Chemical Communicatios* (1988), 1545.
7. De PAOLI, M.A.; DUEK, E.A.R.; MATRAGOSTINO, M.: *Advanced Materials* (1993) **9**, 650.
8. MILLER, J.S.: *Advanced Materials* (1993), **9**, 671.
9. BIDAN, G.; GENIES, E.M.; LAPKOWSKI, M.: *Synthetic Metals* (1989), **31**, 327
10. FERREIRA, C.A.; AEIYACH, S.; DELLAMAR, M.; LACAZE, P. C.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1990), **284**, 351.
11. KATHIRGAMANATHAN, P.: *Polymer* (1993), **34**, 3105.
12. GENIES, E. M.: *Polymers and Biomaterials* (1993), 213.
13. De PAOLI, M.A.; WALTMAN, R.J.; DIAZ, A. F.; BARGON, J.: *Journal of Polymer Science: Chem. Edn.* (1985), **23**, 1687.
14. De PAOLI, M. A.; WALTMAN, R.J.; DIAZ, A. F.; BARGON, J.: *Journal Of The Chemical Society. D, Chemical Communications* (1984), 1015.
15. MANO, V. ; FELISBERTI, M.A.; De PAOLI, M.A.: *Anais do 2º Congresso Brasileiro de Polimeros*, (1993), 578.
16. LINDSEY, S.; STREET, B.: *Synthetic Metals* (1984/85), **10**, 67.
17. FAN, F.; BARD, A.: *Journal Eletrochemical Society*, (1986), **133**, 301.
18. DUFORT, M.; LEVASSORT, C.; OLMEDO, L.: *Synthetic Metals* (1991), **41-43**, 3063.
19. RABEK, J.F.; LUCKI, J.; KERESZTI, H.; KRISCHE, B.; QU, B.J.; SHI, W.F.: *Synthetic Metals*, (1991), **45**, 335.

20. SKOTHEIM, T. A. (Editor), *Handbook of Conducting Polymer*, v₁ e v₂, Dekker, New York (1986) e suas referencias.
21. DIAZ, A. F.; KANAZAWA, K. K., *Journal Of The Chemical Society. D, Chemical Communicatios* (1979), 635.
22. MOSS, B.K.; DUFORD, R.P.: *Polymer* (1992), **33**, 1902.
23. JENDEN, C.M.; DAVIDSON, R.G.; TURNER, T.G.: *Polymer* (1993), **34**, 1649.
24. PFLUGER, P.; STREET, G.B.: *Journal of PhYsical Chemistry* (1984), **80**, 544.
25. SCHIRMEISEN, F.B.: *Journal of Applied Eletrochesmitry* (1989), **19**, 401.
26. FERREIRA, C. A.; AYEIACH, S.; DELAMAR, M.; LACAZE, P.: *Surface and Interface Analysis* (1993), **20**, 749.
27. RODRIGUES, I.; MARCOS, M.L.; VELASCO, J. G.: *Eletrochimica Acta* (1987) **32**, 1181.
28. DIAZ, A. F.; CASTILLO, J.I.; LOGAN, J.A.: *Journal of Electroanalytical Chemistry*. (1981), **129**, 115.
29. VORK, F.T.A.; JANSSEN, L.J.J.: *Eletrochimica Acta* (1988) **33**, 1513.
30. WALKER, J.A. *Journal Electrochemistry Society* (1987) **134**.
31. NAZZAL, A. L.; STREET, G.B.; WYNNE, K.J.: *Molecular Crystal and Liquid Cystals* (1985), **125**, 303.
32. OJIO, T.; MIYATA, S.: *Journal of Polymer Science Polymer Letter Edn.* (1986), **18**, 95.
33. SALMON, M.; KANAZAWA, K.K.; DIAZ, A.F.; KROUNBI : *Journal of Polymer Science Polymer Letter Edn.* (1982), **20**, 187.
34. GÈNIES, E.M.; BIDAN, G.; DIAZ, F.: *Journal Electroanalytical Chemistry* (1983), **149**, 101.
35. ARMES, S. P.: *Synthetic Metals* (1987), **20**, 365.
36. BI, X.; PEI, Q.: *Synthetic Metals* (1987), **22**, 145.
37. RAPI, S.; BOCHI, V.; GARDINI, G.P.: *Synthetic Metals* (1988), **24**, 217.
38. GREGORY, R.V.; KIMBRELL, C.W.; KUHN, H.H.: *Synthetic Metals* (1989), **28**, C823.
39. MACHIDA, S.; MIYATA, S.; TECHAGUMPUCH, A.: *Synthetic Metals* (1989), **31**, 311.
40. PLANCHE, M.F.; THIEBLEMONT, J.C.; MAZARS, N.: *Nothe Technique* N 93/36 - CENTRE D'ÉTUDES NUCLEAIRES DE GRENOBLE.

41. WALKER, J.A.; WARREN,L.F.; WITUCKI, E.F: *Journal of Polymers Science PartA: Polymer Chemistry* (1988), **26**,1285.
42. MERMILLIOD, N.M.;TANGUY,J.; PETIOT,F.: *Journal Eletrochemical Society* (198),**133**,1073.
43. BOCHI, V.; GARDINI, G.P.: *Journal of Materials Science Letters* (1987) **6**,1283.
44. ORTEGA, C.; INQUE, M.B.;INQUEM, M.: *Synthetic Metals* (1989)**28**, C65-C70.
45. MOHAMMADI, A.; LUNDSTRÖM, I.; INGANÄS, O.; SALANECK, W.R.: *Polymer* (1990) **31**,395.
46. CHEN, Y. QIAN, R., LI,G.; LI,Y.: *Polymer Communications* (1991) **32**, 189.
47. RUEDA,D.R.;ARRIBAS,C.;CALLEJA, F.J.B.: *Synthetic Metals* (1989) **28**, C77.
48. RUEDA,D.R.;ARRIBAS,C.;CALLEJA, F.J.B.: *Synthetic Metals* (1991) **41-43**, 421.
49. RUEDA, D.R.; ARRIBAS,C.; CALLEJA,F.J.; PALACIOS, J.M.: *Synthetic Metals* (1992), **52**, 101.
50. BOCHI,V.; GARDINI,G.P.: *Journal of the Chemical Society. D, Chemical Communications* (1986), 148.
51. RUCKENSTEIN, E.; PARK, J.S.: *Journal of Applied Polymer Science* (1991) **42**, 925.
52. ARRIBAS,C.; RUEDA, D.R.;FIERRO, J.L.G.: *Languimir*,(1991),7, 2682.
53. THIÉBLEMONT, J.C.; PLANCHE, M.F.; PETRESCU, C.;BOUVIER, J.M.;BIDAN, G.: *Synthetic Metals* (1993) **59**, 81.
54. PLANCHE, M.F.; THIÉBLEMONT, J.C.; MAZZARS, N.; BIDAN, G.: *Journal of Appliede Polymer Science* (1994) **52**, 1867.
55. KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, T.C.; ONG,Y.K.: *Polymer* (1986),**27**,1958.
56. KANG, E.T.; NEOH, K.G.; TAN, T.C.; ONG,Y.K.: *Journal of Macromolecules Science Chemistry* (1987),**A 24**,631.
57. CHAO, T. H.; MARCH, J.: *Journal of Polymer Science: Part A; Polymer Chemistry* (1988) **36**,1639.
58. MORITA, M.; HASHIDA,I.; NISHIMURA, M.: *Journal of Applied Polymer Science* (1988) **36**,1639.
59. LI, S.;CAO,Y.; XUE, Z.: *Synthetic Metals* (1987), **20**,141.
60. STREET, G.B.; CLARKE, T.C.; KROUNBI, M.; KANAZAWA, K.; LEE, V.; PFLUGER, P.; SCOTT, J.C.; WEISER, G.: *Molecular Crystal and Liquid Crystals* (1982) **83**, 253.

61. WYNNE, J.K.; STREET, B.G.: *Macromolecules* (1985) **18**, 2361.
62. CHANCE, R.R.; BOURDEAUX, D.S.; BRÉDAS, J.L.; SILBEY, R. in *Handbook of Conducting Polymers* N.Y.: Marcel Dekker Inc., (1986), v.2, cap. 24, p.825-855.
63. HUANG, W.S.; ANGELOPOULOS, M.; WHITE, J.R.; PARK, J.M.: *Molecular Crystal and Liquid Crystals* (1990) **189**, 227.
64. GENOUD, F.; GUGLIELMI, M.; NECHTSTEIN, M.; GENIES, E.M.; SALMON, M.: *Physics Rev. Letters* (1985) **55**, 118.
65. AMEMIYA, T.; HASHIMOTO, K.; FUJISHIMA, A.: *Journal Electrochemistry Society* (1991), **138**, 2845.
66. KIANI, M.S.; MITCHELL, G.R. *Synthetic Metals*, (1992) **48**, 203.
67. WHANG, Y.E.; HAN, J.H.; MOTOBE, T.; WATANABE, T.; MIYATA, S.: *Synthetic Metals* (1991) **45**, 151.
68. MARTIN, C.R.; LIANG, W.; LEI, J.: *Synthetic Metals* (1992), **52**, 227.
69. GENIÈS, E.M.: *Patente Francesa* N 2649126-A1 (1991).
70. KANG, E. T.; NEOH, K.G.; ONG, Y.K.; TAN, K.L.; TAN, B.T.G.: *Macromolecules* (1991), **24**, 2822.
71. RIBÓ, J. M.; DICKO, A.; TURA, J.M.; BLOOR, D.: *Polymer* (1991) **32**, 728.
72. WHANG, Y.E.; HAN, J.H.; NALWA, H.S.; WATANABE, T.; MIYATA, S.: *Synthetic Metals* (1991) **41-43**, 3043.
73. LEI, J.; CAI, Z.; MARTIN, C. R.: *Synthetic Metals* (1992) **46**, 53.
74. NEOH, K.G.; TAN, T.C.; KANG, E.T.: *Polymer* (1988) **29**, 553.
75. LEI, J.T.; MARTIN, C.R.: *Journal American Chemistry Society* (1993) *pré-print*.
76. SUN, H.; SUN, B. *Journal of Applied Electrochemistry* (1993) **23**, 212.
77. MYERS, R. E.: *Journal of Eletronic Materials* (1986) **15**, 61.
78. NOVÁK, P.: *Electrochimica Acta* (1992) **37**, 1227.
79. FERREIRA, C.A.: *Tese de Doutoramento* Université Paris 7 (1991).
80. DUBITISKY, Y. A.; ZHUBANOV, B.A.: *Synthetic Metals* (1991) **41- 43**, 373.
81. WANG, H.L.; TOPPARE, L.; FERNANDEZ, J.E.: *Macomolecules* (1990), **23**, 1053.
82. LEI, J.; MENON, V.P.; MARTIN, C.R.: *Polymers for Advanced Technologies* (1993) **4**, 124.

83. CHEUNG, K. M.; BLOOR, D.; STEVENS, G. C.: *Journal of Material Science* (1990) **25**, 3814.
84. QIAN, R.; LI, Y.; YAN, B. ZHANG,H.: *Synthetic Metals* (1989)**28**, C51.
- 85.SAMUELSON,L.A.; DRUY, M.A.: *Macromolecules* (1986) **19**, 824.
86. ZOTTI, G.; CATTARIN,S.; COMISSO, N.: *Journal of Electroanalytical Chemistry* (1987) **235**, 259.
87. KANG, Y.; LEE,M.H.; RHEE,S.B.: *Synthetic Metals* (1992) **47**, 157.
88. BECK, F.; OBERST, M.; JANSEN, R.: *Electrochimica Acta* (1990) **35**, 1841.
89. HUANG, W.S.; HUMPHREY, B.D.; MacDIARMID, A.G.: *Journal of the Chemical Society- Faraday Transactions* (1986), **82**,2385.
90. GÈNIES, E.M.; SANTIER, C.: *Patente Francesa* 85 16865.
91. DIAZ,A.F.; CASTILLO, LOGAN, J.A.; LEE,W. Y.: *Journal Electroanal Chemistry Interfacial Electrochemistry* (1981) **129**, 115.
92. LI, Y.; QIAN, R.: *Synthetic Metals* (1988) **26**, 139.
93. PANERO, S.; PROSPERI, P.; PASSERINI, S.; SCROSATI, B; PERLMUTTER, D.D.: *Journal Electrochemistry Society* (1989) **136**, 3729.
94. MERMILLIOD, N.; TANGUY, J.: *Journal Electrochemical Society* (1986) 133, 1073.
- 95.YEU, T.; NGUYEN,T.V.;WHITE, R.E.: *Journal Electrochemical Society* (1988) 135,1971.
96. UOSAKI, K.;OKAZAKI, K.;KITA,H. *Journal of Polymer Science: Polymer Edition* (1989)398.
97. ZINGER, B.; KIJEL,D. *Synthetic Metals* (1991) **41-43**, 1013.
98. PENNER, R.M.; MARTIN,C.R. *Journal Electrochemistry Society* (1986)133, 2206.
99. De PAOLI, M.A.; WALTMAN, J. R.; DIAZ, A.F.; BARGON, J.: *Journal of the Chemical Society. D, Chemical Communications* (1984), 1015.
100. KANG, Y.; LEE,M.H.; RHEE,S.B.: *Synthetic Metals* (1992) **47**, 166.
101. RONCALI, J.; GARNIER, F.: *Journal of the Chemical Society. D, Chemical Communications* (1986), 148.
102. YOSOMIYA,R.; HIRATA, Y.H.; TAN, H.; SEKI, M.: *Makromolecules Chemistry Rapid. Communications* (1986), 7,697.

103. BOCHI,V.; GARDINI, G. P.; RAPI, S.: *Journal of Materials Science Letters* (1987) **6**, 1283.
104. ALDEBERT, P.;AUDEBERT, P.;ARMANEL, M.;BIDAN,G.;PINERI,M.: *Journal of the Chemical Society. D, Chemical Communications* (1986), 1636.
105. ARRIBAS, C.; RUEDA,D.R.: *Makromolecules Chemistry* (1991)192, 491.
- 106.GOLDIE, W.: *Metallic Coating of Plastics* Middlesex : Electrochemical Publications (1968) v.1, cap 2,5,6. p.15-21, 39-52,59-73.
107. GALVANOTÉCNICA Prática - equipe da revista *Galvanotechnik* São Paulo: Polígono (1973) v.2, cap.5 p. 367-402.
108. GOLDIE, W.: *Metallic Coating of Plastics* Middlesex : Electrochemical Publications (1968) v.2, cap. 19,25,26. p. 255-287,357-393.
109. ARMES, S.P.; GOTTESFELD, S.; URIBE, F.: *Journal Electrochemistry Society* (1992) 139, L14.
110. KANANI, N.; BRESSEL, B.; MEYER,H.: *Interfinish* (1992) 1260.
111. POSKANZER, A.M.; DAVIS, S.C.: *Plating and Surface Finishing* (1982) 94.
112. SMITS, F. M.: *The Bell System Technical Journal* (1958), 711.
113. BUDIMIR,M.V.; BOSNAR, M.S.;KOVAC,S.;DUIÉ,L.: *Synthetic Metals* (1991)**39**, 359.
114. PRÓN, A.; KUCHARSKI, Z.;BUDROWISKI, C.; ZARGÓRSKA, M; KRICHENE,S.; SUWALSKI,J.; DEHE, G.; LEFRANT, S.: *Journal of Physical Chemistry* (1985),**83**,5923.
115. GOSPODINOVA, N.; MOKREVA, P.; TERLEMEZYAN, L.: *Polymer* (1994), **14**, 3102.
116. LOWENHEIN, F.: *Modern Electroplating* Nova Iorque: John Wiley (1953) cap.7.p. 172-192.
117. SAFRANEK, W.: *The properties of Electrodeposited Metals and Alloys* Noav Yorque: American Elsiever Publishing (1974) p.114-128.
118. KO, J.M.; RHEE, H.W.; PARK, S.M.; KIM,C.Y.:*Journal Electrochemical Society* (1990) **137**,905.
119. YEU, T.; YIN,K. M.; CARBAJAL, J.;WHITE, R.E.:*Journal Electrochemical Society* (1991)**138**,2869.